I. Munteanu

Fizica stării condensate

Partea I

Editura Hyperion xxi
1995

ION MUNTEANU

FIZICA STĂRII CONDENSATE

DONAŢIE
de la
Universitatea „Hyperion" din Bucureşti
Calea Călăraşilor 169, Sector 3
Tel.: 327.44.84; 327.44.65; 323.83.09

BIBLIOTECA
16163

EDITURA HYPERION XXI

UNIVERSITATEA BUCUREŞTI
UNIVERSITATEA HYPERION
FACULTATEA DE FIZICĂ

Conf. univ. dr. ION MUNTEANU

FIZICA STĂRII CONDENSATE

PARTEA I

Editura HYPERION XXI

BUCUREŞTI • 1995

PREFAŢĂ

Fizica stării condensate constituie în prezent unul din cele mai dinamice domenii ale fizicii şi cu implicaţii directe în tehnică şi industrie. Pentru a ne da seama de dimensiunile acestui impact ştiinţific şi tehnologic este suficient să reamintim că toată tehnica de transmisie şi prelucrare a informaţiei, microelectronica, electronica cuantică, optoelectronica modernă sau elementele de automatizare au la bază materialele semiconductoare, dielectrice sau magnetice cu fenomenele fizice specifice. Astăzi sunt greu de conceput multe domenii de cercetare şi producţie (medicina, biologia, biochimia, construcţiile de maşini, protecţia mediului înconjurător, etc.) fără traductorii de diferite mărimi (presiunea, temperatura, acceleraţia, viteza, câmpul magnetic, etc.), fără sursele sau detectorii de radiaţie luminoasă, fără microprocesoarele pentru prelucrarea informaţiei, etc. Acestea sunt doar câteva din motivele pentru care în toate sistemele de pregătire universitară a fizicienilor sau a inginerilor fizicieni (şi nu numai) se acordă o atenţie sporită însuşirii de către studenţi a cunoştinţelor din domeniul fizicii stării condensate.

Volumul informaţiilor acumulate până în prezent în domeniul fizicii solidului este foarte vast, cuprinzând atât fenomenele determinate de interacţiunile dintre atomii care formează structurile ordonate (cristaline) sau dezordonate (amorfe), cât şi fenomenele care au loc în atomii din aceste structuri, ca de exemplu, fenomenele magnetice. Fizica stării condensate studiază, de asemenea, interacţiunea fazei solide a materiei cu radiaţia electromagnetică şi cu particulele elementare, cât şi acţiunea câmpurilor electrice, magnetice, termice sau a presiunii asupra corpurilor solide. Rezultatele cercetărilor teoretice şi experimentale din acest domeniu sunt concretizate sub formă de principii, legi şi fenomene fizice, care apoi sunt utilizate pentru proiectarea şi realizarea efectivă a unor dispozitive cu funcţionalităţi foarte interesante pentru aplicaţiile practice, ca de exemplu, traductorii de mărimi neelectrice în mărimi electrice, conversia unor forme de energie în alte forme de energie, etc. Este evident faptul că toate cunoştinţele acumulate până în prezent în domeniul fizicii stării condensate nu pot fi cuprinse într-o carte de dimensiuni rezonabile. Din aceste motive elaborarea unei lucrări pe această temă impune, din start, stabilirea unor criterii de selectare atât a tematicii cât şi a modului de prezentare.

Criteriile care au stat la baza elaborării lucrării pe care o propunem cititorului au fost următoarele: (a) tematica aleasă să acopere programele generale de studiu ale fizicii stării condensate de la facultăţile de fizică atât din ţară cât şi din străinătate; (b) analizarea mai întâi a fenomenelor fizice care au loc în cristale şi apoi în structurile dezordonate (policristaline, amorfe

sau nonometrice); (c) analizarea cu preponderenţă a fenomenelor fizice şi utilizarea aparatului matematic numai în limita necesităţilor pentru a da fenomenelor fizice o formă cantitativă; (d) explicitarea punţilor de legătură dintre fenomenele şi teoriile specifice fizicii stării condensate şi alte capitole din fizică, ca de exemplu, fizica atomică, mecanica cuantică, fizica statistică, electrodinamica cuantică, etc.; (e) evidenţierea legăturilor dintre teoriile, principiile şi fenomenele fizice din domeniul fizicii stării condendate cu direcţiile de aplicare în practică a acestora; (f) semnalarea principalelor probleme actuale de cercetare experimentală şi teoretică din domeniul fizicii stării condensate.

In volumul de faţă sunt analizate o serie de fenomene specifice fazei cristaline a stării condendate a materiei. Astfel, în capitolele I şi II sunt prezentate principalele elemente de cristalografie şi sunt analizate principalele metode experimentale pentru investigarea structurilor cristaline. O problemă foarte importantă şi cu implicaţii directe în înţelegerea fenomenelor fizice o constituie natura forţelor de legătură dintre atomii sau moleculele care formează faza condensată a materiei. Această grupă de probleme este prezentată în capitolul III unde sunt discutate principalele elemente de cristalochimie şi natura legăturilor chimice dintre atomi şi molecule în cristale. Oscilaţiile termice ale atomilor din nodurile reţelei cristaline sunt foarte importante atunci când sunt studiate fenomenele de transport sau interacţia radiaţiei electromagnetice cu solidul. Din aceste motive, atât dinamica reţelei cristaline cât şi o serie de fenomene fizice specifice, cum ar fi căldura specifică, dilatarea termică sau conductivitatea termică, sunt analizate în capitolul IV. Spectrul energetic al purtătorilor de sarcină determină în mod substanţial fenomenele fizice care au loc în solide. Din aceste motive această problemă este analizată pe larg în capitolul V, iar în capitolul VI este prezentată statistica purtătorilor de sarcină la echilibru temodinamic.

In încheiere aş dori să mulţumesc tuturor acelora care în mod direct sau indirect m-au sprijinit şi au făcut posibilă apariţia acestei lucrări.

Ţinând cont de faptul că această lucrare este la prima redactare sunt convins că este susceptibilă de îmbunătăţiri, completări şi modificări. Din aceste motive aş fi recunoscător pentru observaţiile critice, sugestiile şi recomandările venite din partea cititorilor.

12.05.1995

Conf. dr. I. Munteanu

.....

Cuprins

Prefaţă 5
CAPITOLUL I Structura cristalină a corpului solid 11
1.1. Reţeaua cristalină 12
1.2. Elemente de simetrie ale cristalelor 15
1.3. Tipuri fundamentale de reţele cristaline 24
1.4. Coordonate, direcţii şi plane cristaline 34
1.5. Reţeaua reciprocă 44
1.6. Zonele Brillouin 51
1.7. Distanţa dintre planele cristaline 53
CAPITOLUL II Metode pentru studiul structurii cristaline 57
2.1. Difracţia radiaţiilor X pe cristale 58
2.2. Ecuaţiile lui Laue 59
2.3. Metode experimentale de difracţie a razelor X 68
2.3.1. Metoda Laue 68
2.3.2. Metoda cristalului rotitor 70
2.3.3. Metoda pulberilor cristaline 73
2.4. Difracţia electronilor 78
2.5. Difracţia neutronilor 79
2.6. Factorul atomic şi factorul de structură 83
2.7. Factorul de temperatură 88
CAPITOLUL III Elemente de cristalochimie. Legături chimice 91
3.1. Faza condensată ca ansamblu de atomi 91
3.2. Structura atomilor şi sistemul periodic al elementelor 93
3.2.1. Atomul de hidrogen 93
3.2.2. Atomul cu mai mulţi electroni 100
3.3. Natura forţelor de legătură dintre atomi 106
3.3.1. Tipuri de legături chimice 106
3.3.2. Legătura ionică 109
3.3.3. Legătura covalentă 116
3.3.4. Hibridizarea 127
3.3.5. Legătura covalentă în cristale 136
3.3.6. Legătura metalică 140
3.3.7. Forţele de legătură Van der Waals 143
3.3.8. Legătura de hidrogen 148

3.4. Energia reţelei cristaline 151
3.4.1. Calcularea energiei reţelei cristaline 151
3.4.2. Energia de reţea pentru cristalele ionice 158
3.5. Determinarea experimentală a energiei de coeziune 162
3.6. Razele ionice 166
CAPITOLUL IV Oscilaţiile termice ale reţelei cristaline 168
4.1. Oscilaţiile şirului de atomi identici 169
4.2. Oscilaţiile reţelei lineare complexe 177
4.3. Coordonatele normale pentru reţeaua lineară simplă. ... 183
4.4. Oscilaţiile reţelei tridimensionale 190
4.5. Densitatea modurilor de oscilaţie 194
4.6. Căldura specifică la volum constant şi la presiune constantă 200
4.7. Teoria cuantică a căldurii specifice în reţelele cristaline 204
4.7.1. Modelul lui Einstein 207
4.7.2. Modelul lui Debye 209
4.8. Ecuaţia de stare a corpului solid 215
4.9. Presiunea gazului de fononi 221
4.10. Dilatarea termică 223
4.11. Conductivitatea termică a corpurilor solide 226
CAPITOLUL V Structura benzilor energetice 231
5.1. Formarea benzilor energetice 231
5.2. Electronii în câmpul periodic al reţelei cristaline ideale . 235
5.3. Ecuaţia Schrödinger pentru solidul cristalin 249
5.4. Aproximaţia adiabatică 253
5.5. Aproximaţia unielectronică 258
5.6. Câmpul periodic al reţelei cristaline şi funcţiile de undă Bloch 264
5.7. Vectorul de undă şi cvasiimpulsul electronului în cristal 270
5.8. Zonele Brillouin. 277
5.9. Masa efectivă a purtătorilor de sarcină în cristal 285
5.10. Aproximaţia electronilor slab legaţi 293
5.11. Aproximaţia electronilor strâns legaţi 300
5.12. Nivele energetice locale 310
5.13. Impurităţi donoare şi acceptoare în semiconductori 312
5.13.1. Impurităţi donoare şi acceptoare 312
5.13.2. Nivele energetice donoare şi acceptoare 314
5.13.3. Stări naturale de suprafaţă 320
5.14. Clasificarea corpurilor solide în metale, semiconductori şi dielectrici 324
5.15. Structura benzilor energetice pentru câteva materiale semiconductoare 327
5.15.1. Structura benzilor energetice la siliciu 328

5.15.2. Structura benzilor energetice la germaniu 336
5.15.3. Structura benzilor energetice la seleniu şi telur 338
5.15.4. Structura benzilor energetice a compuşilor semiconductori cu structură cristalină de tip sfalerit sau wurtzit 339
CAPITOLUL VI Statistica purtătorilor de sarcină în semiconductori 345
6.1. Densităţile de stări pentru electroni şi goluri 345
6.2. Funcţia de distribuţie a electronilor şi golurilor pe stările energetice 350
6.3. Calcularea concentraţiei electronilor din banda de conducţie şi a golurilor din banda de valenţă 353
6.4. Concentraţiile electronilor şi golurilor în semiconductorul intrinsec 360
6.5. Ecuaţia neutralităţii electrice în semiconductori.....365
6.6. Concentraţia purtătorilor de sarcină şi dependenţa de temperatură a nivelului Fermi în semiconductori cu un singur tip de impurităţi 368
6.7. Semiconductorii cu impurităţi donoare şi acceptoare 377
6.8. Semiconductorii degeneraţi.....384
Anexa 1 389
Anexa 2 393
Bibliografie 395

CAPITOLUL I

STRUCTURA CRISTALINĂ A CORPULUI SOLID

Data de naştere a fizicii stării condensate poate fi considerată a fi 8 iunie 1912, când apare articolul intitulat "*Efecte de interferenţă cu raze Röentgen*". În prima parte a acestui articol Laue dezvoltă o teorie elementară a difracţiei razelor X pe o structură periodică de atomi, iar în partea a doua Friederich şi Knipping comunică primele observaţii experimentale asupra difracţiei de raze X pe cristale. Această lucrare este importantă din două puncte de vedere:

- a dovedit că razele X sunt unde, deoarece pot fi difractate;
- a demonstrat riguros că substanţele cristaline sunt constituite din aranjamente periodice de atomi.

Acest rezultat a jucat un rol foarte important în dezvoltarea fizicii solidului deoarece, pornind de la un model determinat al solidului, fizicienii au putut raţiona şi calcula mai departe. Dispunerea spaţială ordonată a atomilor sau moleculelor într-un solid cristalin determină anumite proprietăţi de periodicitate, de exemplu, deplasându-ne pe o dreaptă, care trece prin cel puţin doi atomi, vom întâlni mereu alţi atomi (sau grupuri de atomi), situaţi la distanţe egale. În continuare vom descrie structura cristalelor în termenii unei singure reţele periodice, dar cu un grup de atomi, ataşat fiecărui nod cristalin sau situat în fiecare paralelipiped elementar. Acest atom sau grup de atomi poartă denumirea

de bază şi este repetat în spaţiu pentru a forma cristalul. Să clarificăm mai în detaliu aceste noţiuni.

1.1. REŢEAUA CRISTALINĂ

Reţeaua cristalină se defineşte ca fiind mulţimea infinită de puncte din spaţiul tridimensional, determinată de vectorul de poziţie,

$$\vec{r_n} = n_1\vec{a_1} + n_2\vec{a_2} + n_3\vec{a_3}\,, \qquad (1.1.1)$$

unde n_1 , n_2 şi n_3 sunt trei numere întregi, iar $\vec{a_1}$, $\vec{a_2}$, $\vec{a_3}$ sunt trei vectori necoplanari, care se numesc *vectori fundamentali* ai reţelei cristaline. Mulţimea de puncte $\vec{r_n}$, dată de (1.1.1), pentru toate valorile întregi n_1 , n_2 şi n_3 , defineşte o reţea tridimensională, care reprezintă un aranjament periodic de puncte în spaţiu. Punctele, definite de relaţia (1.1.1), se numesc nodurile reţelei. Mărimile $|\vec{a_1}|$ $|\vec{a_2}|$ şi $|\vec{a_3}|$ se numesc constantele reţelei, pe direcţiile vectorilor fundamentali $\vec{a_1}$, $\vec{a_2}$ şi respectiv $\vec{a_3}$.

Este uşor de observat că reţeaua spaţială, astfel definită, este invariantă la operaţia de translaţie discretă. Astfel, dacă ne deplasăm din poziţia, definită de vectorul (1.1.1), cu vectorul,

$$\vec{t_n} = n_1'\,\vec{a_1} + n_2'\,\vec{a_2} + n_3'\,\vec{a_3}\,, \qquad (1.1.2)$$

unde n_1' , n_2', n_3' sunt numere întregi, atunci obţinem un nou punct a cărui poziţie este dată de vectorul,

$$\vec{r_n'} = \vec{r_n} + \vec{t_n'} = (n_1 + n_1')\,\vec{a_1} + (n_2 + n_2')\,\vec{a_2} + (n_3 + n_3')\,\vec{a_3}\,. \qquad (1.1.3)$$

care este tot un vector al reţelei.

În cazul unei reţele bidimensionale aceste rezultate sunt ilustrate în figura 1.1. Punctele A şi A' diferă printr-un vector al reţelei şi se numesc *puncte echivalente*. Structura reţelei se vede la fel atât din A cât şi din A' (fig.1.1).

Orice vector al reţelei tridimensionale este o combinaţie liniară a celor trei vectori fundamentali, care se mai numesc şi *vectorii translaţiilor fundamentale*. Ansamblul tuturor vectorilor reţelei formează *reţeaua*

spaţială sau reţeaua Bravais. Vârfurile vectorilor reţelei definesc poziţiile nodurilor reţelei.

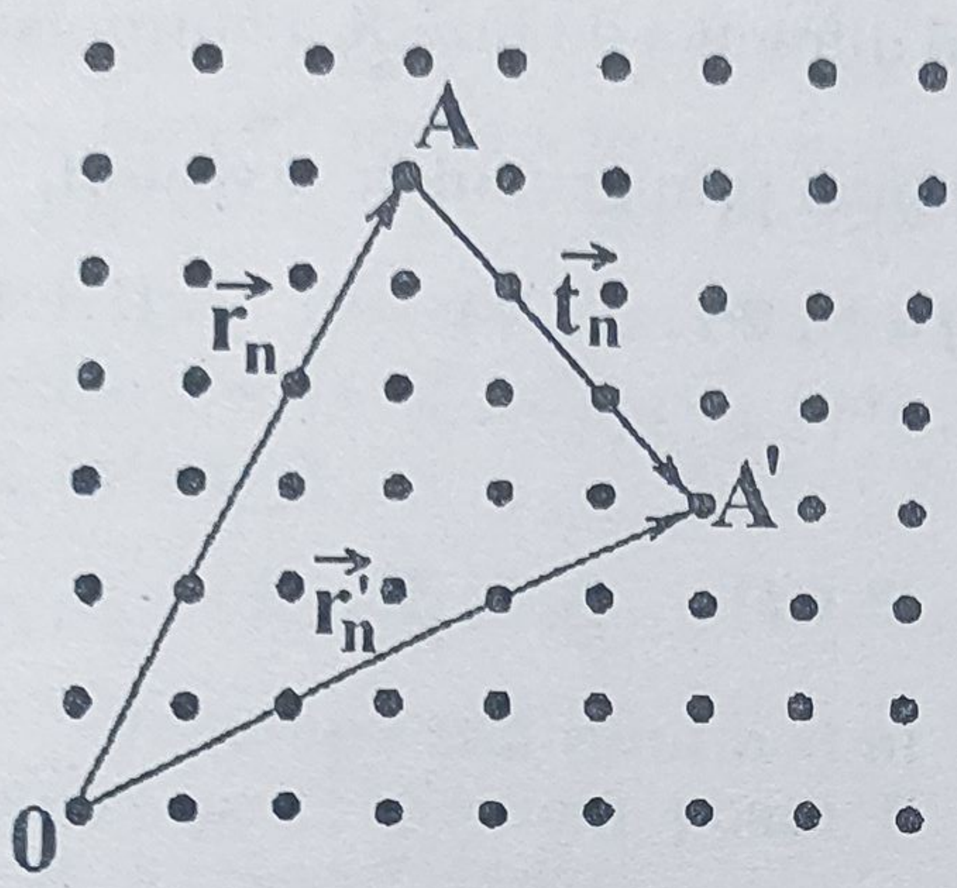


Fig. 1.1. Ilustrarea operaţiei de translaţie în cazul reţelei bidimensionale.

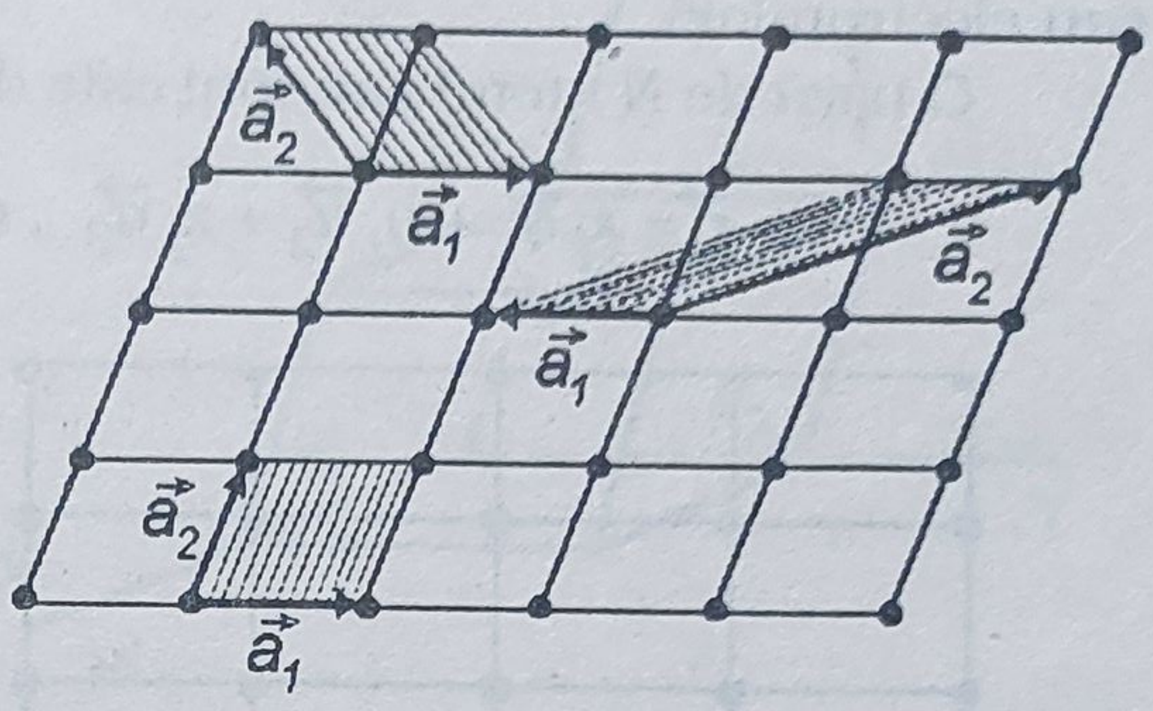


Fig. 1.2. Ilustrarea unor posibilităţi de alegere a vectorilor translaţiilor fundamentale.

Paralelipipedul, construit cu ajutorul vectorilor fundamentali $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ şi $\vec{a}_3$, poartă denumirea de *celulă elementară* .

Aceleiaşi reţele spaţiale i se pot asocia diferiţi vectori fundamentali de translaţie. În figura 1.2, pentru cazul reţelei bidimensionale, sunt ilustrate câteva moduri posibile de alegere a vectorilor translaţiilor fundamentale. Această nedeterminare nu este esenţială dacă este îndeplinită condiţia ca, cu ajutorul vectorilor fundamentali aleşi, să se poată defini poziţiile tuturor nodurilor din reţeaua spaţială.

Remarcăm faptul că şi alegerea celulei elementare este, de asemenea, nedeterminată. În cazul cel mai simplu, ca celulă elementară, se alege celula primitivă. Uneori este mai convenabil să alegem o celulă elementară de o formă mai complicată.

Reţeaua spaţială sau reţeaua Bravais nu este altceva decât o abstracţie geometrică. Ea devine o *reţea cristalină*, cu o anumită structură, numai atunci când fiecărui nod al reţelei i se ataşează o bază de atomi, care este identică în compoziţie, aranjament şi orientare. Relaţia logică de formare a reţelei cristaline este:

REŢEA + BAZĂ = REŢEA CRISTALINĂ

Formarea unei reţele cristaline plane prin ataşarea a doi atomi în nodurile reţelei este ilustrată în figura 1.3. Numărul minim de atomi, care pot forma o bază este unu, aşa cum este cazul unor metale sau gaze inerte,

dar se cunosc atât structuri cristaline anorganice cât şi organice pentru care numărul de atomi ce formează baza poate fi de ordinul miilor. Descrierea unei structuri cristaline ca o reţea plus o bază este utilă atunci când structura este analizată cu ajutorul difracţiei de raze X, neutronilor sau electronilor.

O bază de N atomi sau ioni este definită prin grupul de N vectori,

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3 \ , (j = 1 \ , 2 \ , \ldots \ , N) \ , \qquad (1.1.4)$$

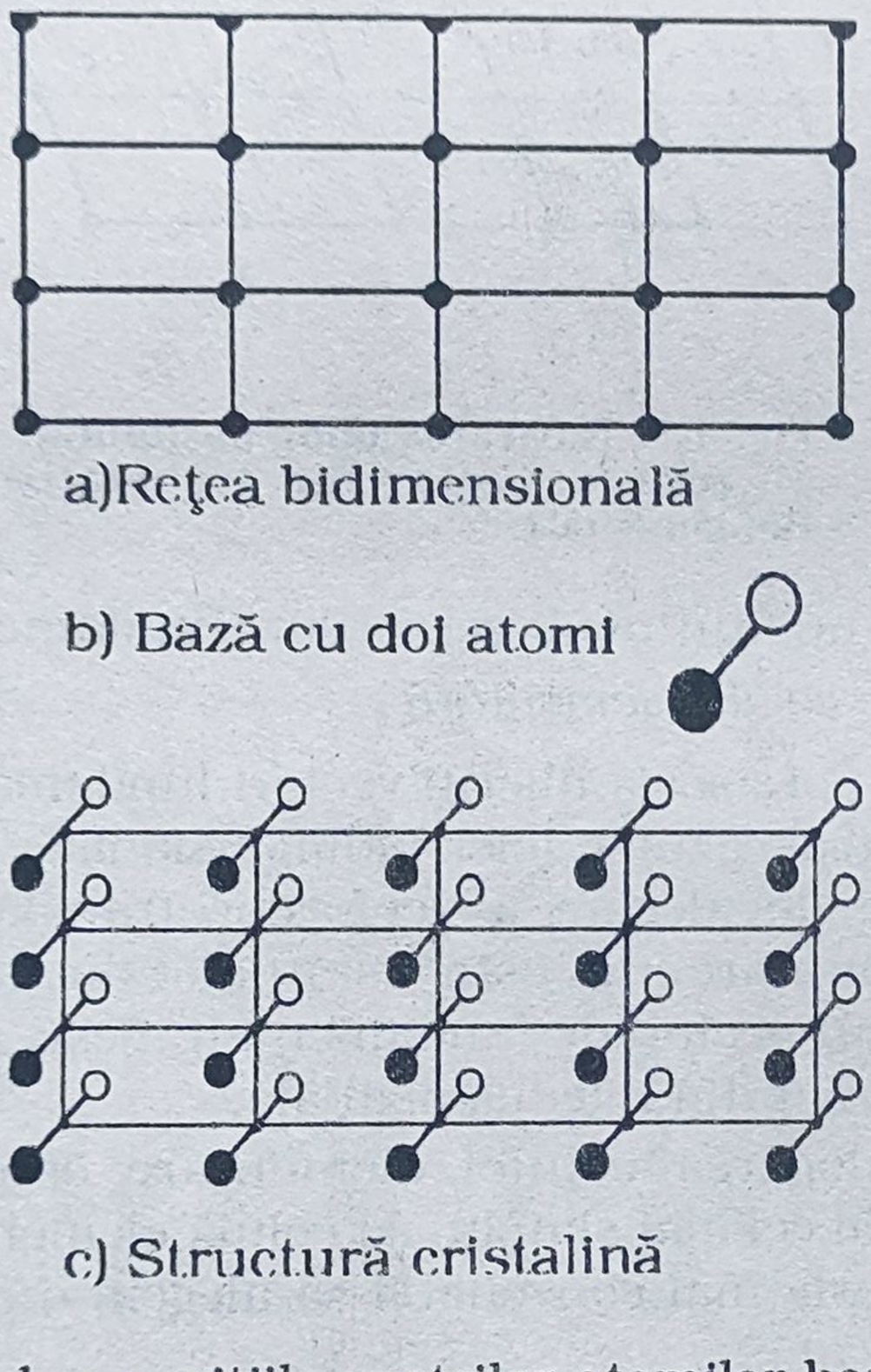


Fig. 1.3. Formarea unei structuri cristaline bidimensionale prin ataşarea bazei (b) fiecărui nod al reţelei (a). În figura (c) putem recunoaşte baza şi apoi reţeaua spaţială.

care dau poziţiile centrilor atomilor bazei, în raport cu un anumit nod al reţelei. De regulă,

$$0 \leq x_j \ , \ y_j \ , \ z_j \leq 1.$$

Paralelipipedul, definit de vectorii fundamentali $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ şi $\vec{a}_3$ se numeşte *celulă primitivă*. O celulă primitivă este un tip particular de celulă elementară şi poate ocupa întregul spaţiu al reţelei sub acţiunea unor operaţii adecvate de translaţie. Celula primitivă este o celulă de volum minim. Există mai multe moduri de a alege axele fundamentale în celula primitivă pentru o reţea dată. Numărul de noduri care aparţine celulei

primitive este egal cu unu. Cu toate că avem noduri în cele opt vârfuri ale paralelipipedului, definit de vectorii fundamentali $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ şi $\vec{a}_3$ (fig.1.4), ficcare nod aparţine, în egală măsură, la toate cele opt celule care se întâlnesc în fiecare nod. Volumul Ω_c al unei celule primitive, definite de vectorii fundamentali $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ şi $\vec{a}_3$ este dat de relaţia,

$$\Omega_c = (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3 \qquad (1.1.5)$$

Baza asociată unui nod al celulei primitive mai poate fi numită şi *bază primitivă.*

Un alt mod de a alege o celulă primitivă este ilustrat în figura 1.5. Celula obţinută în acest mod este cunoscută sub numele de *celulă primitivă Wigner-Seitz.* Ea reprezintă volumul din cristal, limitat de planele care împart în jumătate şi sunt perpendiculare pe distanţele care unesc un nod al reţelei cu vecinii cei mai apropiaţi.

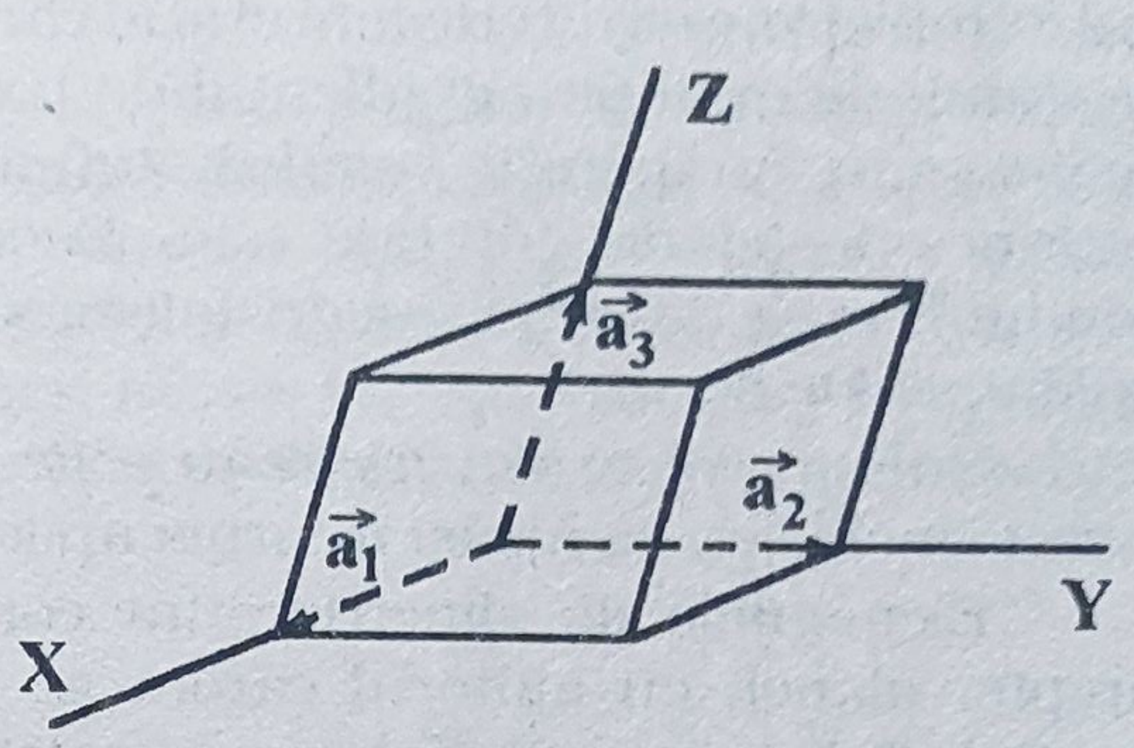


Fig. 1.4. Celula primitivă

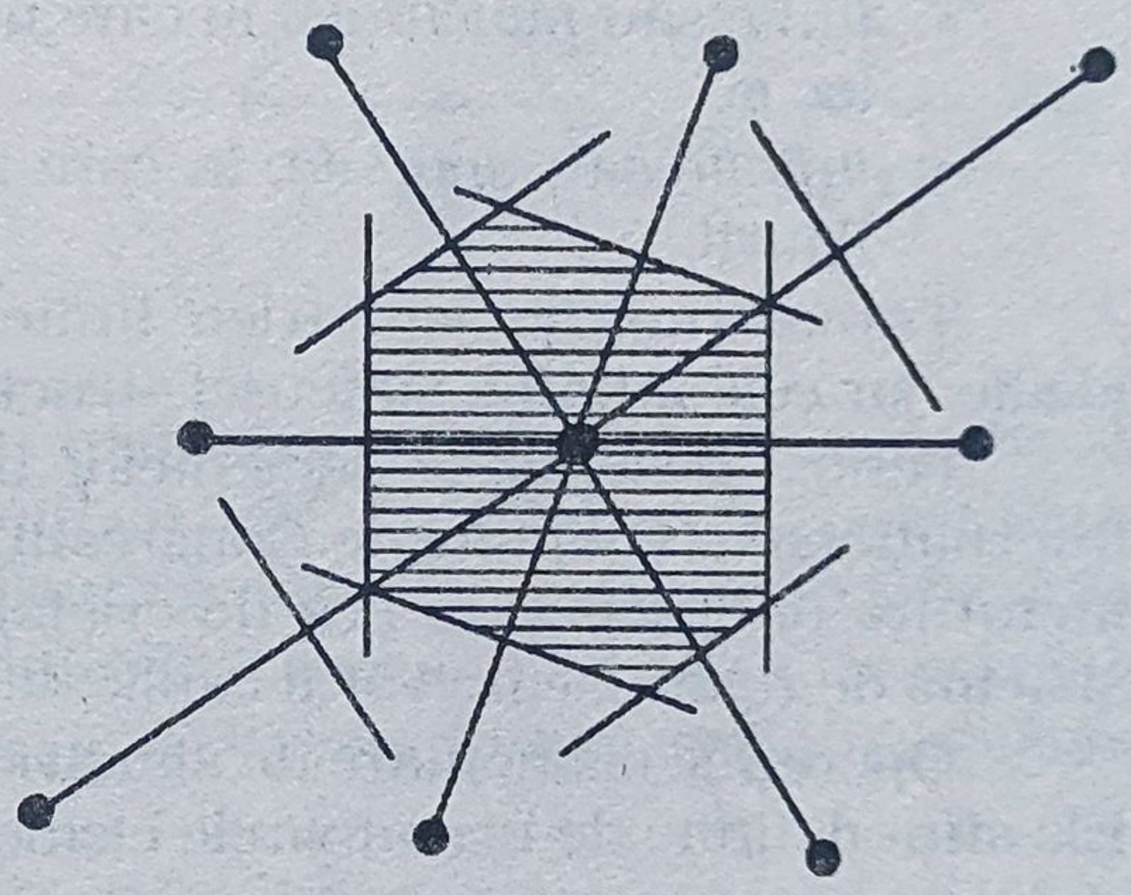


Fig. 1.5. Un alt procedeu de alegere a celulei primitive este următorul: (1) se alege un nod al reţelei şi se duc liniile care unesc acest nod cu toate nodurile vecine; (2) pe mijloacele acestor linii se duc drepte (în cazul bidimensional) sau plane (în cazul tridimensional). Volumul cel mai mic, delimitat prin acest procedeu se numeşte celulă Wigner-Seitz. Întregul spaţiu al reţelei poate fi ocupat cu astfel de celule, la fel ca în figura 1.2.

1.2. ELEMENTE DE SIMETRIE ALE CRISTALELOR

Numim *simetrie geometrică* a spaţiului cristalin proprietatea spaţiului de a coincide cu el însuşi în urma aplicării unor transformări de simetrie. Operaţiile sau transformările de simetrie sunt *reflexia, rotaţia şi translaţia.* Aceste transformări aduc spaţiul în coincidenţă cu el însuşi.

Simetria şi anizotropia proprietăţilor fizice ale cristalelor apar pregnant în forma lor exterioară, de poliedru. Subliniem faptul că forma de poliedru cristalin real este totdeauna rezultatul nu numai al anizotropiei vitezei de creştere ci şi al condiţiilor exterioare în care a crescut cristalul, de exemplu, gradientul de temperatură, contactul cu cristalele vecine sau cu pereţii vasului, influenţa neomogenităţilor mediului, acţiunea forţei de greutate, etc. Deocamdată să facem abstracţie de condiţiile reale de creştere a cristalelor şi să examinăm simetria poliedrelor cristaline ideale.

Numim *figură simetrică* sau *poliedru simetric*, acea figură (poliedru), care coincide cu ea însăşi în urma aplicării unor operaţii de simetrie.

Elementele de simetrie sunt conceptele ajutătoare (puncte, linii, drepte, plane), cu ajutorul cărora se poate releva simetria figurii (sau spaţiului). În orice transformare simetrică toate distanţele dintre punctele figurii rămân neschimbate, adică nu se produc întinderi, contracţii, încovoieri, etc. Transformările simetrice pot fi clasificate în două grupe:

- finite sau *punctuale*, în care un singur punct al figurii rămâne pe loc şi
- *infinite* sau *spaţiale*, în care nu rămâne pe loc nici un punct al figurii.

Transformările simetrice finite corespund poliedrelor cristaline ideale, iar cele infinite, simetriei structurilor.

Pentru descrierea elementelor de simetrie vom utiliza simbolurile internaţionale, adoptate de Congresul Internaţional al Cristalografilor. În literatura de fizică şi în cea de cristalografie se utilizează adesea şi alte sisteme de notare, care vor fi explicate în continuare.

Operaţiile elementare de simetrie sunt *reflexia (oglindirea) şi rotaţia*. Ele sunt definite de următoarele elemente de simetrie:

	Simbolul Internaţional
Planul de simetrie.	...m
Axa de simetrie	..n (n=1,2,3,4,6)
Centrul de simetrie	$\bar{1}$

Planul de simetrie (m) este planul care împarte figura în două părţi egale, părţi care se află una faţă de alta ca obiectul faţă de imaginea lui în oglindă. Într-un cub, de exemplu, se pot număra nouă plane de simetrie (trei plane de simetrie determinate de axele de coordonate şi şase plane de simetrie formate din planele diagonale).

Axa de simetrie (n) este linia dreaptă, în jurul căreia, prin rotaţie, se obţine aceeaşi figură. Unghiul de rotaţie cel mai mic, este un submultiplu

a lui 2π. În caz contrar, figura nu se va suprapune cu ea însăşi după o rotaţie completă. Numărul *n se numeşte ordin al axei de simetrie.* El arată de câte ori se va suprapune figura cu ea însăşi la o rotaţie completă în jurul axei.

În figura 1.6 sunt reprezentate trei triunghiuri echilaterale. Fiecare are o axă de simetrie de ordinul trei. Primul triunghi (a) are, în afară de axa de simetrie, trei plane de simetrie (perpendiculare pe planul desenului), pe când triunghiul al doilea şi al treilea, (b) şi (c), nu au astfel de plane de simetrie. Ele au numai câte o axă de simetrie, drcaptă sau stângă. Considerând aceste triunghiuri ca figuri materiale, le putem defini ca triunghiuri drepte sau stângi.

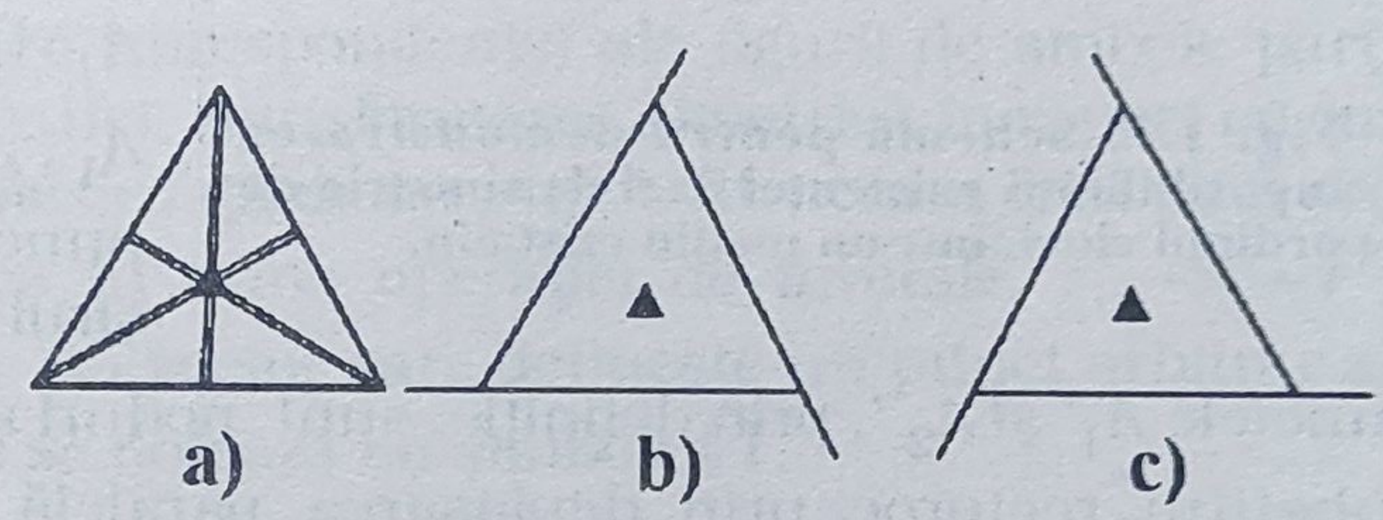


Fig. 1.6. Simetria triunghiului echilateral: a - o axă de ordinul trei neutră şi trei plane de simetrie; b - o axă de ordinul trei dreaptă, fără plane de simetrie; c- o axă de simetrie de ordinul trei, fără plane de simetrie.

Orice figură, geometrică sau materială, are o axă de simetrie de ordinul 1. Într-adevăr, orice corp rotit cu 360°, în jurul oricărei direcţii, se suprapune cu el însuşi. Sfera este figura geometrică cu gradul cel mai înalt de simetrie. Fiecare din mulţimea infinită a diametrelor sale este o axă de ordin infinit (∞), iar prin fiecare diametru trece o mulţime infinită de plane de simetrie.

Conul are o axă de simetrie de ordin infinit, care coincide cu axa sa şi se suprapune cu el însuşi dacă este rotit cu orice unghi în jurul acestei axe. În acelaşi timp, orice plan, care trece prin această axă, este un plan de simetrie al conului şi astfel, conul are o mulţime infinită de plane de simetrie.

Atât în natură (flori, animale, fructe, etc.) cât şi în operele de artă, se găsesc axe de simetrie de orice ordin, de la 1 la ∞. În formele geometrice ale cristalelor sunt posibile numai axele de simetrie 1, 2, 3, 4 şi 6. În cristale nu sunt posibile axele de simetrie de ordinul 5 şi de ordine mai mari decât şase. Să demonstrăm acest lucru în continuare.

Să presupunem că o axă de simetrie de ordinul n şi unghi de rotaţie $\alpha = \frac{2\pi}{n}$, iese normal din planul desenului în punctul A_1, care este un nod

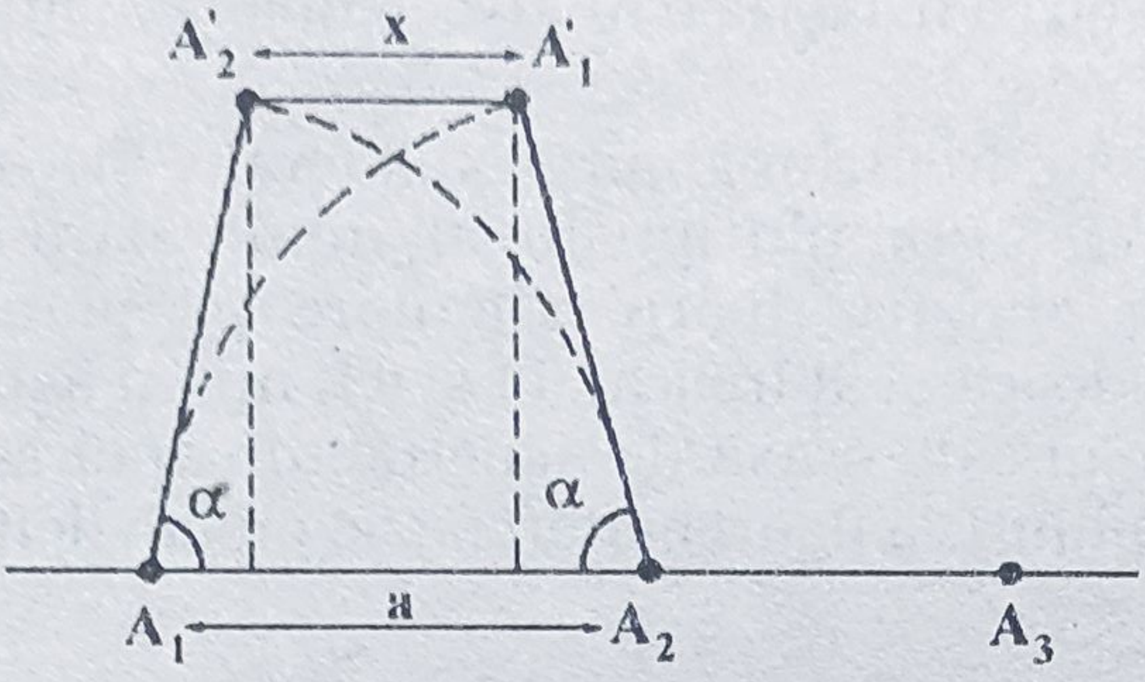


Fig. 1.7. Schemă pentru demonstrarea inposibilităţii existenţei axei de simetrie de ordinul cinci, într-un mediu cristalin.

din şirul A_1 , A_2 , A_3 , . . . , aşa cum se poate observa din figura 1.7. Este evident faptul că din fiecare punct analog al acestui şir va ieşi câte o astfel de axă. Dacă o rotaţie cu unghiul α în jurul axei din punctul A_1 , deplasează punctul A_2 în poziţia A_2', atunci o rotire de acelaşi unghi în jurul axei care iese din punctul A_2 , va aduce punctul A_1 în poziţia A_1'. Punctele A_1', A_2' ,. . . vor forma un şir de puncte omoloage, paralel cu şirul A_1 , A_2 , A_3 , . .. Întrucât punctele A_1' şi A_2', prin definiţie, sunt noduri ale reţelei spaţiale şi se pot substitui reciproc prin deplasarea paralelă a cristalului rezultă că segmentul $x = A_1' A_2'$ trebuie să fie o perioadă de translaţie a cristalului, adică $x = Na$, unde a este cea mai mică perioadă de translaţie a cristalului, iar N este un număr întreg. Din figura 1.7 rezultă imediat relaţia,

$$a = 2a\cos\alpha + Na$$

sau

$$\cos\alpha = \frac{1-N}{2} \qquad (1.2.1)$$

Din condiţia,

$$-1 \leq \cos\alpha \leq +1,$$

se obţin toate valorile posibile ale unghiului α:

N	3	2	1	0	-1
$\cos\alpha$	-1	-1/2	0	1/2	1
α	180°	120°	90°	60°	360°
Ordinul axei de simetrie, n	2	3	4	6	1

Prin urmare, din condiţiile de periodicitate şi continuitate a şirului de puncte omoloage, rezultă existenţa numai a axelor de simetrie de ordinul 1, 2, 3, 4, şi 6. În mod similar se poate demonstra ca atât în reţeaua plană cât şi în cea spaţială nu pot exista decât axe de simetrie de aceleaşi ordine.

Remarcăm faptul că axa de simetrie de ordinul cinci a fost pusă în evidenţă în structurile biologice ale cristalelor de natură vie. Se crede că axa de simetrie de ordinul cinci este pentru organismele vii un original instrument al luptei pentru existenţă, de garanţie împotriva cristalizării.

Centrul de simetrie ($\bar{1}$) (*centrul de inversie, sau centrul egalităţii inverse*) se defineşte ca fiind un anumit punct din interiorul unei figuri, care se caracterizează prin aceea că orice dreaptă care trece prin el întâlneşte punctele omoloage (corespondente) ale figurii de ambele părţi ale lui şi la distanţe egale. Astfel, transformarea simetrică în raport cu un centru de simetrie este o reflexie faţă de un punct. Structura cristalină are un centru de simetrie dacă în urma operaţiei de inversie, $\vec{r} \longrightarrow -\vec{r}$, coincide cu ea însăşi ($\vec{r}$ este un vector care defineşte un punct arbitrar al reţelei). Centrul de simetrie se notează cu simbolul $\bar{1}$.

Aplicarea succesivă a operaţiei de rotaţie în jurul unei axe cu unghiul de rotaţie $\alpha_n = \frac{2\pi}{n}$ şi reflexia în planul perpendicular pe aceasta dă naştere unei noi operaţii de simetrie care se numeşte *simetrie de rotaţie-reflexie*. Acestei operaţii de simetrie îi corespunde elementul de simetrie numit *axă de rotaţie - reflexie de ordinul n.*

Produsul dintre o rotaţie elementară de unghi $\alpha_n = \frac{2\pi}{n}$ şi inversia $\bar{1}$, indiferent de ordine, dă naştere unei noi operaţii de simetrie, care se numeşte *rotaţie elementară-inversie*. Elementul de simetrie, corespunzător acestei operaţii, este numit axă de rotaţie-inversie şi se notează cu $\bar{n}$ ($\bar{1} \cdot n = n \cdot \bar{1} = \bar{n}$). Ca şi axele de rotaţie, axele de rotaţie-inversie pot fi numai de ordinele 1, 2, 3, 4 şi 6.

Dintre rotaţiile elementare - inversii, două fac parte din operaţiile enumerate mai sus. Astfel, acţiunea axei de inversie 1 este echivalentă cu acţiunea centrului de simetrie, iar acţiunea axei 2 este echivalentă cu acţiunea unui plan de simetrie ($2 \equiv m$). Celelalte rotaţii de inversie sunt noi.

În notarea internaţională sunt acceptate următoarele simboluri:

- *n* - axă de simetrie de ordinul n (n=1,2,3,4,6) (de fapt în codul internaţional această axă se notează cu X sau cu X_n ; de regulă

se înlocuieşte această notaţie cu simbolul *n*, deoarece cu X se notează prima axa de coordonate);

- $\bar{n}$ - axă de simetrie de inversie de ordinul *n*;
- *m* - plan de simetrie;
- *nm* - axă de simetrie de ordinul *n* şi *m* plane de simetrie ce trec prin ea;
- $\frac{n}{m}$ sau *n* /*m* - axă de simetrie de ordinul *n* şi plan de simetrie, perpendicular pe ea.Dacă *n* este par atunci mai există şi un centru de simetrie;
- *n*2 - axă de simetrie de ordinul *n* şi perpendicular pe ea o axă de simetrie de ordinul doi;
- $\frac{n}{m}m$ sau *n* /*mmm* - axă de simetrie de ordinul *n* şi plane de reflexie paralele şi perpendiculare faţă de ea.

În funcţie de simetria geometrică cristalele se împart în *categorii, sisteme* şi *singonii*. Înainte de a explicita această clasificare a cristalelor să introducem, mai întâi, noţiunea de direcţie particulară într-un cristal. Direcţia singulară, ce nu se mai repetă într-un cristal, se numeşte *direcţie particulară sau direcţie unică*. De exemplu, axa de ordinul 4 dintr-o piramidă tetraedrică sau axa de ordinul 6 dintr-un creion hexaedric sunt direcţii particulare. Nici un alt element de simetrie, existent în aceste poliedre, nu-l putem repeta astfel încât să obţinem încă o axă 4 sau o a doua axă 6. Într-un cub axa de ordinul 4 nu este unică; sunt trei asemenea axe şi fiecare dintre ele poate fi confundată cu alta, de acelaşi fel, de pildă, prin reflexia pe oricare dintre cele şase plane de simetrie diagonale ale cubului. Nu numai axele de simetrie, ci oricare direcţie din cub se repetă obligatoriu simetric. Cu alte cuvinte, într-un cub nu există direcţii unice. Direcţiile, care se repetă într-un cristal, sunt legate între ele prin elemente de simetrie şi se numesc direcţii simetric echivalente.

În funcţie de numărul de direcţii particulare (unice) şi de axele de simetrie existente, cristalele se împart în trei categorii:

- *categoria superioară* - nu conţine direcţii unice ci numai câteva axe de simetrie de ordin superior lui 2 (de exemplu, cubul);
- *categoria medie* - conţine o singură direcţie particulară, care coincide cu o axă de simetrie unică, de ordinul 3,4 sau 6, adică mai mare ca 2 (de exemplu, prisma trigonală, prisma tetragonală şi prisma hexagonală).
- *categoria inferioară* - conţine câteva direcţii particulare şi nu are axe de simetrie de ordin mai mare decât 2 (de exemplu, aşa numita prismă rombică, ce are trei axe 2). Cristalele, care fac

parte din această categorie au cea mai puternică anizotropie a proprietăţilor fizice.

La rândul lor, cele trei categorii se împart în şapte sisteme după criteriul simetriei şi după combinaţiile dintre axele de simetrie.

Astfel, categoria inferioară se împarte în trei sisteme:

(1) sistemul triclinic (cu trei înclinări) - nu conţine nici axe şi nici plane de simetrie;

(2) sistemul monoclinic ("uniînclinat") - conţine numai o singură axă de simetrie, de ordinul doi, sau un singur plan de simetrie, sau o axă şi un plan ;

(3) sistemul rombic - cristalul are mai mult de o axă de ordinul doi sau mai mult de un plan de simetrie;

Categoria medie se subdivide în trei sisteme:

(1) sistemul trigonal - conţine o singură axă principală de simetrie 3 sau $\overline{3}$;

(2) sistemul tetragonal - conţine o singură axă principală de simetrie 4 sau $\overline{4}$;

(3) sistemul hexagonal - conţine o singură axă principală de simetrie 6 sau $\overline{6}$.

Categoria superioară constă dintr-un singur sistem - *sistemul cubic*, care se caracterizează prin prezenţa a patru axe de simetrie de ordinul trei (diagonalele cubului).

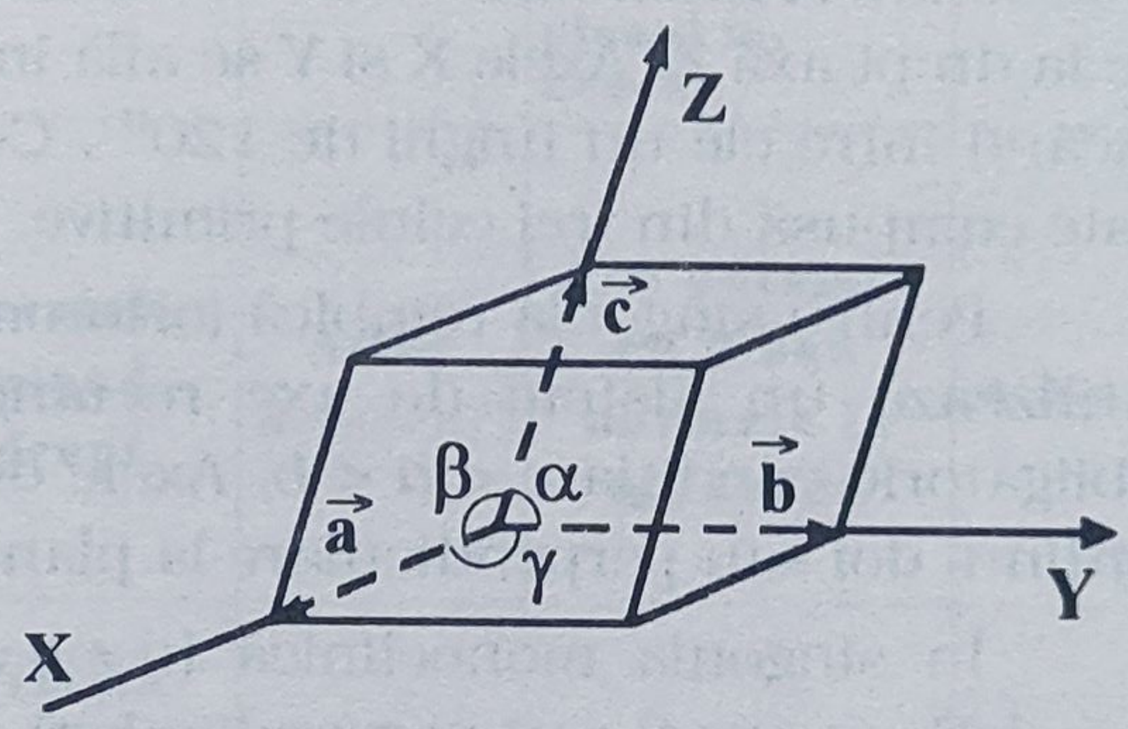


Fig. 1.8. Paralelipipedul elementar (notaţiile standard).

În loc de împărţirea categoriilor în şapte sisteme, ele se pot împărţi în şase singonii. Noţiunea de singonie (unghi asemănător) coincide cu noţiunea de sistem pentru toate sistemele cu excepţia sistemelor trigonal şi hexagonal. Împărţirea în singonii determină alegerea sistemului de coordonate cristalografic şi a tripletului de vectori ai bazei, care-l caracterizează $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ sau, altfel spus, alegerea matricei a, b, c, α , β , γ (fig.1.8).

Categoria superioară conţine o singură singonie, cea cubică. Aceasta este unica singonie, căreia îi corespunde sistemul de coordonate obişnuit cu $a = b = c$ şi $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$. În acest caz celula elementară este un cub. Drept axe de coordonate se iau trei axe 4, sau 2, rectangulare. Cristalele

din singonia cubică au obligatoriu patru axe 3 (diagonalele cubului). Noţiunile de sistem cubic şi de singonie cubică coincid.

În categoria medie intră două singonii:

- *singonia tetragonală* - conţine o axă principală 4 sau $\overline{4}$;
- *singonia hexagonală* - conţine o axă principală 6, $\overline{6}$, 3, sau $\overline{3}$.

În aceste singonii, întotdeauna ca axă principală se alege axa Z (X_3), axele X(X_1) şi Y(X_2) găsindu-se în planul perpendicular pe axa principală. Segmentele de pe axele X şi Y sunt egale în acest caz (a=b). Din acest motiv, metrica cristalelor din categoria medie se caracterizează prin raportul c/a, care este diferit pentru diferite substanţe, el fiind o caracteristică a substanţelor.

În cazul cristalelor tetragonale noţiunile de sistem şi singonie coincid.

Pentru cristalele din sistemele hexagonal şi trigonal se poate alege un singur sistem de coordonate, aşa numitul sistem hexagonal de coordonate. Astfel, unica axă 3 sau $\overline{3}$ (trigonală), sau 6, sau $\overline{6}$ (hexagonală) se ia drept axă Z. Axele X si Y se află într-un plan perpendicular pe axa Z, facând între ele un unghi de 120° . Celula elementară a acestei singonii este compusă din trei celule primitive.

Pentru singonia rombică (ortorombică) ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$) se utilizează un sistem de axe rectangular cu segmente inegale, fiind obligatorie condiţia $c < a < b$. Axele de coordonate se iau după axele de ordinul doi sau perpendiculare la planul de simetrie.

În singonia monoclinică ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$), axa Y fiind paralelă cu axa 2 sau perpendiculară pe *m*, axele X şi Z se află în planul normal la Y, dar atât dispunerea lor cât şi unghiul dintre ele nu sunt date prin elementele de simetrie. Ele se aleg după şirurile de atomi din structura cristalului sau după muchiile formei exterioare a cristalelor. Este posibilă şi o altă alegere a axelor când axa 2 sau normala la *m* este paralelă cu axa Z (aşa numita a doua dispunere a singonoiei monoclinice).

În sistemul triclinic ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$), nici o axă nu este dată prin elemente de simetrie, ele alegându-se după muchiile cristalului, cu condiţia obligatorie c < a < b.

Gruparea cristalelor în categorii, sisteme şi singonii este cuprinsă în tabelul 1.1. Subliniem faptul că în cristalografie sunt extrem de importante regulile de dispunere a elementelor de simetrie după anumite axe de coordonate, deoarece de aceasta depinde univocitatea indexării.

Tabelul 1.1. Gruparea cristalelor în categorii, singonii şi sisteme

Categoria	Singonia	Sistemul	Simetria caracteristică	Forma celulei elementare	Axele de coordonate	Aranjarea axelor de coordonate	Parametrii caracteristici
Inferioară	Triclinică	Triclinic	Nu există	Paralelipiped oblic	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	După muchiile cristalului, c<b<a	a:b:c α, β, γ
	Monoclinică	Monoclinic	Axă 2 sau plan de simetrie	Prismă dreaptă cu paralelograme la bază	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ\neq\gamma$	1. Axa Y, paralelă cu axa 2 sau normală la planul m 2. Axa Z, paralelă cu axa 2 sau normală la planul m, c<b<a	a:b:c,γ a:b:c,β
	Rombică	Rombic	Trei axe 2 sau trei plane de simetrie	Paralelipiped drept	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Axe paralele cu 2 sau normale la m, c<b<a	a:b:c
Medie	Hexagonală	Hexagonal	Axă 6 sau $\bar{6}$	Prismă cu bază sub formă de romb cu unghiul de 120°	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	Axa principală paralelă cu Z, celelalte în planul XY	c:a
		Trigonal	Axă 3 sau $\bar{3}$				
	Tetragonală	Tetragonal	Axă 4 sau $\bar{4}$	Prismă cu bază pătrat	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		
Superioară	Cubică	Cubic	Patru axe 3	Cub	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Axe paralele cu cele trei axe	a

1.3. TIPURI FUNDAMENTALE DE REŢELE CRISTALINE

Transformarea simetrică fundamentală a structurilor cristaline este repetarea infinită prin translaţie. O structură cristalină constă din particule sau grupuri de particule legate între ele prin diferite transformări de simetrie. Combinarea translaţiilor cu fiecare dintre elementele de simetrie generează noi elemente de simetrie, care se repetă la infinit în spaţiu. Pentru fiecare structură cristalină este caracteristic setul său de translaţii elementare sau grupul translaţiilor, care defineşte reţeaua spaţială.

Pentru descrierea oricărui corp solid cristalin se utilizează noţiunea fundamentală de *reţea Bravais*, care caracterizează structura periodică, formată prin repetarea periodică a unor elemente din cristal. Aceste elemente pot fi atomi, grupuri de atomi, molecule, ioni, etc. Remarcăm faptul că în noţiunea de reţea Bravais intră numai geometria dispunerii acestor elemente nu şi ce reprezintă în realitate aceste elemente care se repetă. Noţiunea de reţea Bravais se poate defini în două moduri.

(a) Reţeaua Bravais este o structură periodică infinită, formată din puncte discrete care au aceeaşi dispunere spaţială indiferent de punctul din care ar fi privită.

(b) Reţeaua Bravais spaţială constă din toate punctele ale căror poziţii sunt definite de vectorii de forma,

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \ ,$$

unde $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ şi $\vec{a}_3$ sunt trei vectori arbitrari, necoplanari, iar n_1 , n_2 şi n_3 sunt numere întregi (pozitive sau negative), care pot lua toate valorile posibile. Astfel, pentru a ajunge în punctul $\vec{R}_n$ trebuiesc parcurşi n_i paşi, fiecare cu lungimea a_i şi în direcţia $\vec{a}_i$ (i=1,2,3).

Vectorii $\vec{a}_i$, din definiţia (b), se numesc vectori fundamentali şi se spune că ei generează reţeaua Bravais.

Se poate arăta uşor că cele două definiţii pentru reţeaua Bravais sunt echivalente. Uneori, reţeaua Bravais se mai defineşte ca fiind un sistem infinit de puncte, care se obţine prin repetarea operaţiei de translaţie, aplicată unui singur punct.

Cum toate punctele unei reţele Bravais sunt echivalente rezultă că o astfel de reţea ar trebui să fie infinită. În realitate noi analizăm cristale cu dimensiuni finite şi, dacă dimensiunile lor sunt rezonabile (de ordinul a $1mm^3$ sau $1cm^3$), atunci numărul de noduri al unei reţele Bravais corespunzătoare va fi foarte mare. Din aceste motive noţiunea matematică abstractă de sistem infinit de puncte reprezintă o idealizare foarte utilă atunci când sunt studiate diferite proprietăţi ale cristalelor. În cazul când sunt studiate fenomenele de suprafaţă, noţiunea de reţea Bravais joacă din nou un rol important, dar în acest caz trebuie să ţinem cont de faptul că volumul cristalului ocupă numai o anumită fracţiune din volumul unei reţele Bravais ideale.

Adesea noi analizăm cristalele de dimensiuni finite nu pentru faptul că fenomenele de suprafaţă ar fi importante, ci pentru simplitatea raţionamentelor. Dacă sunt cunoscuţi vectorii fundamentali $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ şi $\vec{a}_3$, atunci se studiază reţeaua Bravais finită, cu N noduri, formată din mulţimea de puncte

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 ,$$

unde

$$0 \le n_1 < N_1 , 0 \le n_2 < N_2 , 0 \le n_3 < N_3 ,$$

iar

$$N = N_1 N_2 N_3 .$$

Din cele două definiţii ale reţelei Bravais, a doua este mai riguroasă din punct de vedere matematic şi stă la baza oricărei analize formale a structurii cristaline. Cu toate acestea ea prezintă două neajunsuri. În primul rând, pentru orice tip de reţea Bravais, alegerea vectorilor fundamentali este nedeterminată. Există o infinitate de posibilităţi neechivalente în alegerea vectorilor fundamentali şi, din acest punct de vedere, este nedorit (iar uneori, greşit) a se construi o teorie pe o alegere particulară. În al doilea rând, când avem o reţea particulară de puncte, de regulă, se poate remarca imediat dacă este satisfacută prima definiţie chiar dacă existenţa sau absenţa unui set de vectori fundamentali este mai dificil de confirmat imediat. În continuare vom analiza principalele tipuri de reţele Bravais.

REŢELE BRAVAIS UNIDIMENSIONALE

O reţea ideală, care permite obţinerea unor informaţii utile şi în cazuri mai generale, este reţeaua unidimensională în care nodurile sunt distribuite periodic, de-a lungul unei drepte infinite (fig.1.9).

Dacă în nodurile reţelei se află atomi identici, atunci avem o *reţea cristalină simplă* (fig.1.9a). Vectorul $\vec{a}_1$, care uneşte doi atomi vecini, este un vector fundamental. Cu ajutorul lui putem construi întreaga reţea folosind relaţia $\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1$, unde n_1 este un număr întreg oarecare. Alegerea vectorului fundamental $\vec{a}_1$ este unică deoarece o altă alegere nu ar permite obţinerea tuturor nodurilor reţelei. De exemplu, dacă am alege ca vector fundamental pe $\vec{a}_1' = 2\vec{a}_1$, atunci, printr-un vector de forma $\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1'$, nu am putea obţine toate nodurile reţelei pentru orice n_1 întreg. Astfel, din mulţimea vectorilor, care unesc două noduri, numai $\vec{a}_1$ poate fi considerat vector fundamental deoarece este vectorul de lungime minimă cu ajutorul căruia se poate construi întreaga reţea.

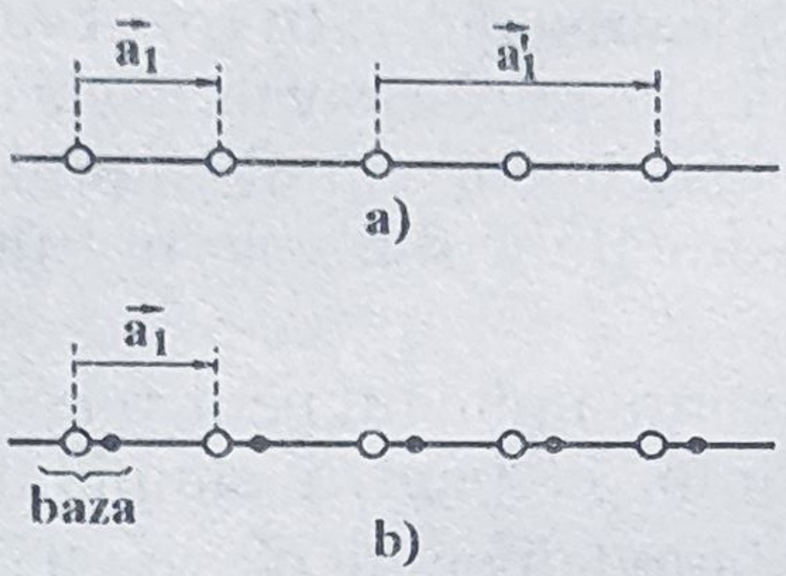


Fig.1.9. Reţele cristaline unidimensionale: a) simplă; b) complexă.

Celula elementară în acest caz este reprezentată prin segmentul de dreaptă cuprins între două noduri vecine arbitrare, deoarece cu ajutorul lui putem construi, prin translaţie, întreaga reţea. Dacă celula elementară conţine un singur nod, ea se numeşte *celulă primitivă*. Celula elementară, construită cu ajutorul vectorului $\vec{a}_1'$ (fig.1.9.a), nu este o celulă primitivă deoarece conţine doi atomi. Observăm că nodurile de la capetele unei celule participă la numărul de noduri din celula cu 1/2, deoarece ele aparţin la două celule vecine. Dacă în reţeaua din figura 1.9a plasăm o bază formată din doi atomi diferiţi, atunci se obţine o *structură cristalină complexă*, în care celula elementară este construită pe vectorul $\vec{a}_1$ şi conţine doi atomi diferiţi (fig.1.9.b).

Nodurile reţelei Bravais, care se află la distanţa cea mai mică faţă de un nod dat, poartă denumirea de *vecini de ordinul întâi*. Aceste noduri se află la aceeaşi distanţă faţă de nodul ales şi, în spaţiu, sunt situate pe o sferă, care se numeşte *sferă de coordinaţie*. Datorită periodicităţii reţelei

Bravais, oricare nod are acelaşi număr de vecini de ordinul întâi. Din acest motiv acest număr este o caracteristică a reţelei şi poartă denumirea de număr de coordinaţie. În acelaşi mod pot fi definiţi şi vecinii de ordinul doi, trei, ... , situaţi pe a doua, a treia, ... sferă de coordinaţie.

Numărul vecinilor de ordinul întâi, în cazul reţelei cristaline simple, este 2, iar în cazul reţelei unidimensionale complexe este 1. Razele sferelor de coordinaţie, în acest caz, sunt nişte segmente şi reprezintă distanţele până la vecinii de ordinul respectiv.

Remarcăm faptul că putem realiza orice structură cristalină unidimensională, oricât de complexă, pornind de la o reţea cu noduri echidistante în care plasăm o bază (adică un atom sau un grup de atomi).

REŢELE BRAVAIS PLANE

Cu ajutorul reţelei Bravais unidimensionale se pot construi cinci tipuri de reţele Bravais bidimensionale prin deplasarea acesteia, în plan, cu un vector de forma $n_2\vec{a}_2$, într-o direcţie, care face un unghi diferit de zero cu direcţia reţelei unidimensionale. Vectorii $\vec{a}_1$ şi $\vec{a}_2$, în acest caz, sunt vectori fundamentali ai reţelei bidimensionale, cu nodurile date de vectorul de poziţie,

$$\vec{R}_n = n_1\,\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 \qquad sau \qquad \vec{R}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b}$$

unde n_1 şi n_2 sunt nişte numere întregi.

Mulţimea operaţiilor de simetrie, care, aplicate într-un nod oarecare, lasă reţeaua invariantă, poartă denumirea de grup punctual al reţelei. Reţeaua din figura 1.10a a fost desenată pentru $\vec{a} = \vec{a}_1$ şi $\vec{b} = \vec{a}_2$ arbitrari. O astfel de reţea este cunoscută sub numele de reţea oblică şi ea este invariantă numai la rotaţiile de unghi $\pi\,(n=2)$ şi $2\pi\,(n=1)$, în jurul oricărui nod.

Aceasta este cea mai generală reţea Bravais bidimensională şi este caracterizată prin $|\vec{a}_1| = |\vec{a}| \neq |\vec{a}_2| = |\vec{b}|$ şi unghiul dintre $\vec{a}$ şi $\vec{b}$, $\gamma \neq 90^o$ (fig.1.10a). În acest tip de reţea celula elementară poate fi aleasă în diferite moduri.Toate celulele construite pe vectorii $\vec{a}$ şi $\vec{b}$ sunt primitive deoarece conţin un singur nod. De observat că nodurile din colţurile celulei participă cu 1/4 la celula respectivă, ele aparţinând în acelaşi timp la patru celule vecine.

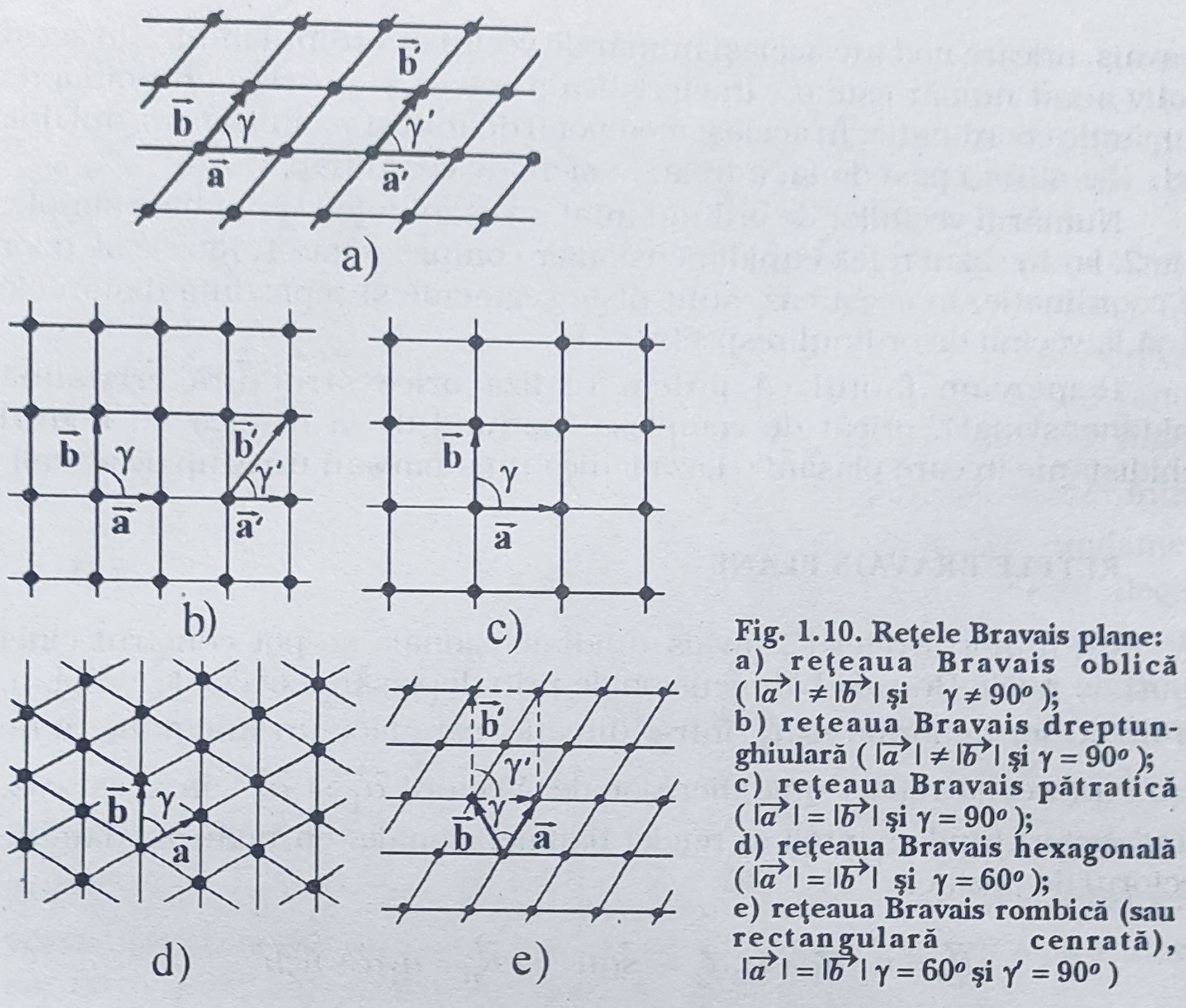


Fig. 1.10. Reţele Bravais plane:
a) reţeaua Bravais oblică ($|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$ şi $\gamma \neq 90^o$);
b) reţeaua Bravais dreptunghiulară ($|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$ şi $\gamma = 90^o$);
c) reţeaua Bravais pătratică ($|\vec{a}| = |\vec{b}|$ şi $\gamma = 90^o$);
d) reţeaua Bravais hexagonală ($|\vec{a}| = |\vec{b}|$ şi $\gamma = 60^o$);
e) reţeaua Bravais rombică (sau rectangulară cenrată), $|\vec{a}| = |\vec{b}|$ $\gamma = 60^o$ şi $\gamma' = 90^o$)

Astfel, elementele de simetrie ale reţelei Bravais oblice sunt translaţia discretă şi rotaţia de 180° (n=2), în jurul axelor ce trec prin noduri, prin centrul celulei primitive sau prin mijloacele laturilor celulei primitive (pentru reţelele plane rotaţia de unghi π este echivalentă cu inversia).

Structura cristalină simplă, corespunzătoare reţelei Bravais oblice, păstrează elementele de simetrie ale reţelei în timp ce, structurile complexe (cu baze formate din doi sau mai mulţi atomi diferiţi) prezintă, în general, mai puţine elemente de simetrie decât structurile simple.

Reţelele bidimensionale pot fi invariante şi la rotaţii cu $2\pi/3$, $2\pi/4$ sau $2\pi/6$, sau la oglindiri. Astfel, se poate arăta că, impunând condiţii restrictive asupra vectorilor fundamentali $\vec{a_1} = \vec{a}$ şi $\vec{a_2} = \vec{B}$, cât şi asupra unghiului dintre ei, putem construi reţele care să fie invariante la una sau mai multe din aceste operaţii noi. Există patru tipuri distincte de

astfel restricţii şi fiecare conduce la ceea ce poate fi numit tip special de reţea bidimensională.

Reţeaua Bravais plană, pentru care $|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$, dar $\gamma = 90^o$, se numeşte *reţea dreptunghiulară* (fig.1.10b). Pentru această reţea, celulele elementare se aleg la fel ca la reţeaua oblică. Ea posedă aceleaşi elemente de simetrie ca reţeaua oblică şi, în plus, mai posedă axe de simetrie (notate cu n), pe direcţiile vectorilor $\vec{a}$ şi $\vec{b}$ şi pe direcţiile mediatoarelor acestor vectori. Celula primitivă, construită pe vectorii $\vec{a}'$ şi $\vec{b}'$, nu reflectă toate elementele de simetrie ale reţelei dreptunghiulare, care se găsesc la celula primitivă construită pe vectorii $\vec{a} \perp \vec{b}$ (caracteristică a reţelei dreptunghiulare) (fig.1.10b).

Dacă $|\vec{a}| = |\vec{b}|$ şi $\gamma = 90^o$, atunci se obţine un alt tip de reţea Bravais plană care se numeşte *reţea pătratică* (fig.1.10c). Pe lângă elementele de simetrie ale reţelei dreptunghiulare, reţeaua pătratică mai are două axe de rotaţie de ordinul patru care trec prin centrul celulei elementare şi prin noduri. Mai remarcăm faptul că simetria corespunzătoare axelor de ordinul patru implică existenţa axelor de reflexie, care pot să nu fie considerate ca elemente de simetrie independente.

Reţeaua Bravais plană, caracterizată prin $|\vec{a}| = |\vec{b}|$ şi $\gamma = 60^o$ (figura 1.10d), se numeşte *reţea hexagonală* şi are ca elemente de simetrie translaţia discretă, axe de rotaţie de ordinul 6, care trec prin noduri, axe de ordinul 3, care trec prin centrul triunghiului format din trei noduri vecine şi axe de ordinul 2, ca în cazul reţelei oblice.

Reţeaua Bravais plană, caracterizată prin $|\vec{a}| = |\vec{b}|$ şi $\gamma \neq 60^o$ sau 90° se numeşte *reţea rombică* (fig.1.10e). Această reţea se mai numeşte şi *dreptunghiulară centrată*, deoarece cu vectorii $\vec{a}'$ şi $\vec{b}'$ ($|\vec{a}'| \neq |\vec{b}'|$ şi $\gamma' = 90^o$) se poate construi o celulă dreptunghiulară centrată, neprimitivă (fig.1.10c). Reţeaua plană rombică are ca elemente de simetrie, în afară de cele ale reţelei oblice, diagonalele rombului construit pe vectorii $\vec{a}$ şi $\vec{b}$, care sunt axe de reflexie.

Se poate demonstra uşor că aceste cinci reţele sunt singurele reţele Bravais plane.

Structurile cristaline, construite din reţele Bravais plane, au următoarele caracteristici: constantele reţelei ($|\vec{a}_1| = |\vec{a}| = a$ şi $|\vec{a}_2| = |\vec{b}| = b$; volumul (aria) celulei elementare ($\Omega_e = |\vec{a} \times \vec{b}|$):

numărul atomilor pe celula elementară; numărul vecinilor de ordinul întâi (doi la reţelele oblice, dreptunghiulare şi rombice; patru la reţeaua pătratică şi şase la reţeaua hexagonală).

REŢELE BRAVAIS TRIDIMENSIONALE

Aşa cum am văzut mai sus, în plan, grupurile punctuale permit construirea a numai cinci tipuri de reţele Bravais. În trei dimensiuni grupurile de simetrie punctuală impun 14 tipuri diferite de reţele (unul general şi 13 speciale) arătate în tabelul 1.2. Se poate arăta uşor că cele 14 reţele spaţiale pot fi generate prin deplasarea reţelei plane după o direcţie, care nu este conţinută în planul iniţial, cu un vector de forma $n_3 \vec{c}$ (n_3 fiind un număr întreg). În acest caz, vectorii fundamentali ai reţelei tridimensionale sunt $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$, iar orice nod al reţelei este determinat de vectorul de poziţie,

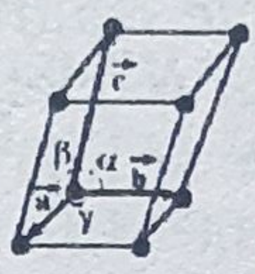
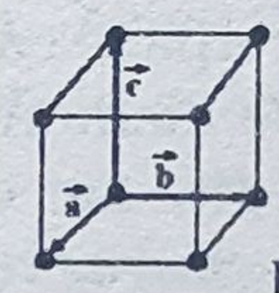
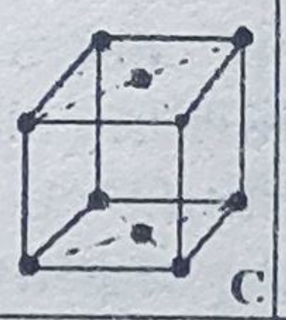
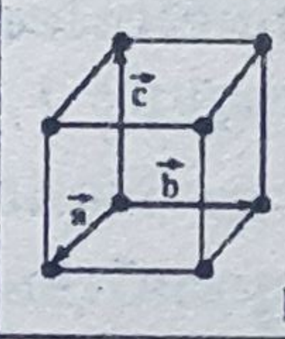
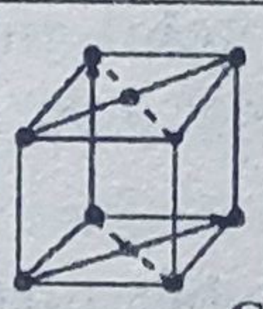
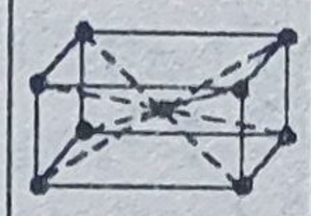
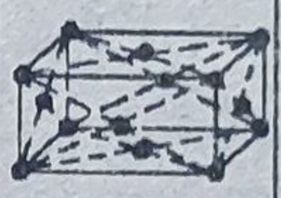
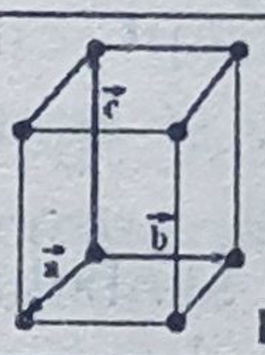
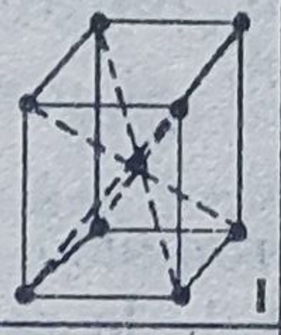
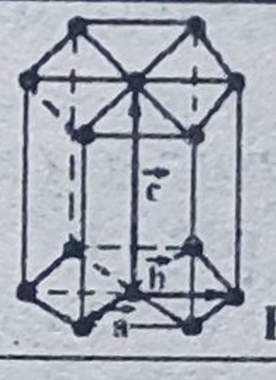
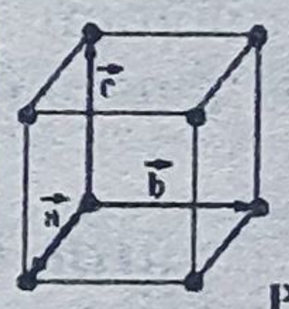
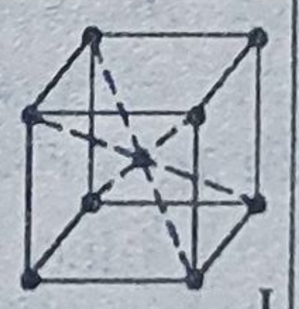
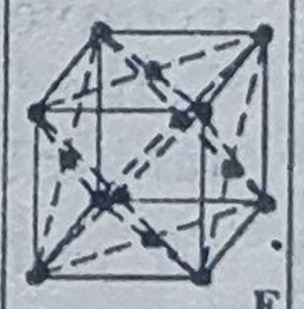
$$\vec{R}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

unde n_i ($i = 1, 2, 3$) sunt numere întregi. La fel ca în cazul reţelei plane vom defini: *celula elementară* ca fiind poliedrul cu ajutorul căruia se poate construi întreaga reţea prin translaţii discrete; *celula primitivă* ca fiind celula elementară ce conţine un singur nod şi *celula simetrică* (care, în general, nu este primitivă) ca fiind celula care posedă numărul maxim de elemente de simetrie ale reţelei respective.

Reţelele Bravais tridimensionale se deosebesc unele de altele prin mărimea relativă a vectorilor fundamentali $\vec{a} = \vec{a}_1$, $\vec{b} = \vec{a}_2$, $\vec{c} = \vec{a}_3$ şi prin unghiurile dintre aceştia (fig.1.8). Celulele elementare prezentate în tabelul 1.2 sunt celule elementare convenţionale, care nu sunt întotdeauna şi celule primitive. Uneori o celulă neprimitivă are o legătură mai evidentă cu elementele de simetrie punctuală decât celula primitivă. În continuare vom discuta cele 14 tipuri de reţele Bravais tridimensionale, urmând clasificarea lor în sisteme (tabelul 1.2).

(*A*) *Sistemul triclinic* se construieşte pornind de la reţeaua oblică, aşezând planele în aşa fel încât nodurile din planele succesive să nu se afle pe aceeaşi verticală. În acest caz avem, $|\vec{a}| \neq |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$ şi $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ($\neq 90^0$), iar o analiză mai în detaliu arată că în acest fel se poate construi o singură reţea, care se numeşte,

Tabelul 1.2. Cele 14 tipuri de reţele Bravais

Sistemul	Reţeaua cristalografică			
	primitivă	cu bazele centrate	centrată în volum	cu feţele centrate
Triclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	 P			
Monoclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	 P	 C		
Ortorombic $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 P	 C	 I	 F
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 P		 I	
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	 P			
Cubic $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 P		 I	 F
Trigonal (romboedral) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R			

- (1) *reţea triclinică simplă* (cu simbolul **P**). Celula elementară este un paralelipiped oblic, având ca bază un paralelogram.

(B) *Sistemul monoclinic* conţine două tipuri de reţele Bravais:

- (2) *reţeaua monoclinică simplă* (cu simbolul **P**) şi
- (3) *reţeaua monoclinică cu feţe centrate* (cu simbolul **C**). Aceste reţele se pot construi pe baza reţelei plane oblice. În primul caz nodurile din planele succesive se află pe aceeaşi verticală, în timp ce, în al doilea caz, nodurile din planul următor se află pe perpendicularele din planul precedent. Astfel, reţeaua monoclinică cu feţe centrate apare ca o reţea complexă deoarece conţine două noduri în celula elementară. Observăm că nodurile din colţuri contribuie cu 1/8, iar cele de pe feţe cu 1/2, la numărul total de noduri, care revine unei celule. Celula elementară a reţelei monoclinice se caracterizează prin $|\vec{a}| \neq |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$ şi $\alpha = \beta = 90^o \neq \gamma$

(C) *Sistemul ortorombic* (ortogonal sau rombic) are ca celulă elementară un paralelipiped drept cu baza dreptunghiulară ($|\vec{a}| \neq |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$ şi $\alpha = \beta = \gamma = 9\,0^o$, şi conţine patru tipuri de reţele Bravais :

- (4) *ortorombică simplă* (cu simbolul **P**), care se construieşte pornind de la reţeaua plană dreptunghiulară, aşezând nodurile pe aceeaşi verticală;
- (5) *ortorombică cu baze centrate* (cu simbolul **C**), se construieşte pornind de la reţeaua plană rombică în aşa fel încât nodurile din planele succesive să fie unele deasupra altora. Această reţea este complexă deoarece celula elementară conţine două noduri. Remarcăm că nodurile de pe feţe contribuie cu 1/2 la numărul nodurilor fiecărei celule;
- (6) *ortorombică cu volum centrat* (cu simbolul **I**), care se construieşte din reţeaua plană dreptunghiulară, aşezând nodurile din planele succesive pe perpendicularele duse din centrele dreptunghiurilor din planul precedent. Şi în acest caz celula elementară a reţelei este o celulă complexă;
- (7) *ortorombică cu feţe centrate* (cu simbolul **F**), se construieşte pornind de la reţeaua plană rombică în aşa fel încât considerând trei plane consecutive, nodurile din planul al treilea trebuie să se

afle deasupra nodurilor din primul plan. Celula elementară a reţelei este, de asemenea, o celulă complexă, având 4 noduri.

(D) *Sistemul tetragonal* (sau pătratic) are ca celulă elementară o prismă dreaptă cu baza un pătrat ($|\vec{a}|=|\vec{b}|\neq|\vec{c}|$ şi $\alpha=\beta=\gamma=90^o$ se poate construi pornind de la reţeaua plană pătratică în două moduri:

- (8) *tetragonală simplă* (cu simbolul **P**), în care nodurile din planele succesive se aşează unele deasupra altora;
- (9) *tetragonală cu volum centrat* (cu simbolul **I**), în care nodurile din planele succesive se aşează deasupra centrelor pătratelor din planele precedente. Această reţea este tot complexă, deoarece conţine două noduri în celula elementară.

(E) *Sistemul hexagonal* se construieşte pornind de la reţeaua plană hexagonală, prin aşezarea nodurilor din planele succesive, unele deasupra altora. Acest sistem conţine o singură reţea Bravais,

- (10) *hexagonală simplă*, caracterizată prin $|\vec{a}|=|\vec{b}|\neq|\vec{c}|$ şi $\alpha=\beta=90^o$ iar $\gamma=60^o$ sau $\gamma=120^o$.

(F) *Sistemul cubic* ($|\vec{a}|=|\vec{b}|=|\vec{c}|$ şi $\alpha=\beta=\gamma=90^o$) se construieşte plecând de la reţeaua plană pătratică şi conţine trei tipuri de reţele Bravais (Tabelul 1.2):

- (11) *cubică simplă* (cu simbolul **P** sau **CS**);
- (12) *cubică cu volum centrat* (cu simbolul **I** sau **CVC**);
- (13) *cubică cu feţe centrate* (cu simbolul **F** sau **CFC**).

Prima este o reţea simplă, iar ultimele două sunt complexe, având 2 şi respectiv, 4 noduri în celula elementară.

(G) *Sistemul romboedric (sau trigonal), se generează pornind de la reţeaua plană rombică, aşezând nodurile din planele succesive pe perpendicularele din centrele romburilor din planele precedente, astfel că* $|\vec{a}|=|\vec{b}|=|\vec{c}|$ şi $\alpha=\beta=\gamma\neq90^o$. Acest sistem conţine o singură reţea Bravais,

- (14) *trigonală simplă.*

Celulele notate cu **P** în tabelul 1.2 sunt celule primitive. Fiecărei celule îi revine un singur nod din reţea. Într-adevăr, cele opt noduri din colţurile unei celule aparţin, fiecare, la încă 7 celule vecine, aşa că numai o optime, din cele 8 noduri, poate fi atribuită celulei considerate. Cum

$8 \cdot \frac{1}{8} = 1$, celulei **P** îi revine un singur nod. Când celula elementară mai conţine câte un nod în centrul a două feţe opuse, ea este numită celulă elementară cu faţa *A*, *B*, sau *C* centrată, literele *A*, *B*, *C* indicând care dintre cele trei perechi de feţe este centrată : *A* - sunt centrate feţele normale la translaţia $\vec{a}$, adică la axa X, ş.a.m.d. Celulele care au şi în centru un nod se numesc *celule cu volum centrat* şi se notează cu ***I*** (de la cuvântul englezesc *inner).* Când toate feţele celulei conţin câte un nod în centrul lor, sunt numite *celule cu feţe centrate* şi se notează cu litera ***F***. Reţeaua romboedrică are celula elementară notată cu ***R*** şi mai poate fi considerată ca o reţea hexagonală centrată.

Cele 14 reţele Bravais, descrise mai sus, epuizează toate reţelele de translaţie posibile, care descriu orice structură cristalină. În structura unui cristal, reţelele Bravais se pot întrepătrunde una cu alta, astfel încât, în nodurile diferitelor reţele să poată sta fie acelaşi tip de atomi, fie atomi diferiţi.

Toate combinaţiile posibile ale operaţiilor de simetrie punctuală dau, în total, 32 operaţii posibile, numite grupuri punctuale, sau clase cristaline. Dintre acestea numai unele sunt compatibile cu o reţea dată. De exemplu, pentru sistemul triclinic, există numai două clase cristaline şi anume, cele corespunzătoare axei 1 şi inversiei. Pentru sistemul hexagonal există clasele corespunzătoare axelor 3, 6, inversiei şi reflexiei în planele perpendiculare pe axele de rotaţie sau care conţin aceste axe. În acest caz, exista 7 clase cristaline compatibile cu reţeaua cristalină hexagonală. Sistemul cubic, posedă axele 1, 2, 3, şi 4, ceea ce corespunde la cinci clase cristaline. Astfel, se poate arăta că în acest fel pot fi generate 73 de grupuri spaţiale, numite simorfice. Dacă se ţine cont şi de combinaţiile operaţiilor de simetrie punctuală cu translaţiile neprimitive se pot genera încă 157 grupuri cristaline, numite nesimorfice. Deci, există în total 230 structuri cristaline în care reţeaua simplă a fiecărui sistem posedă simetria maximă, care formează grupul de simetrie holosimetric.

1.4. COORDONATE, DIRECŢII ŞI PLANE CRISTALINE

În paragraful 1.1 s-a arătat că, pentru fiecare cristal se poate defini un sistem cristalografic de coordonate, X, Y, Z, construit pe vectorii

fundamentali $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$, care coincid cu muchiile unei celule elementare (fig.1.8 şi tabelul 1.2).

Poziţia unui nod oarecare al reţelei este dată de vectorul de poziţie,

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \qquad (1.4.1)$$

unde n_i (i=1,2,3) sunt numere întregi. Astfel, cu ajutorul tripletului de numere n_1, n_2 şi n_3, putem descrie poziţiile nodurilor reţelei, iar notaţia consacrată în acest scop are forma,

$$[[n_1 n_2 n_3]].$$

Datorită naturii cristaline, multe din proprietăţile fizice ale corpurilor solide prezintă fenomenul de anizotropie, adică proprietăţile fizice depind de orientarea în cristal. Aceste fenomene pot fi descrise matematic cu ajutorul tensorilor. Din aceste motive găsirea unui procedeu eficient pentru descrierea direcţiilor şi planelor într-un cristal prezintă o deosebită importanţă, mai ales în cadrul analizei structurale a cristalelor.

O direcţie cristalină este determinată de o dreaptă care trece prin cel puţin două noduri ale reţelei. Dacă unul din noduri este ales ca origine a sistemului de axe, iar al doilea este caracterizat prin tripletul de numere l_1, l_2 şi l_3, atunci prin vectorul,

$$\vec{R}_l = l_1\vec{a} + l_2\vec{b} + l_3\vec{c},$$

putem defini o direcţie cristalină. Dacă numerele l_1, l_2 şi l_3 au un divizor comun, de exemplu n, atunci se poate defini un vector cu aceeaşi direcţie, însă de n ori mai mic,

$$\vec{R}_m = \frac{\vec{R}_l}{n} = m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c} \qquad (1.4.2)$$

unde $m_1 = l_1/n$, $m_2 = l_2/n$, $m_3 = l_3/n$.

Prin urmare, putem defini o direcţie cristalină prin tripletul de numere m_1, m_2, m_3, astfel ca vectorul de poziţie al nodului cel mai apropiat, situat pe direcţia respectivă, faţă de alt nod ales ca origine, să fie dat de relaţia (1.4.2). Tripletul de numere m_1, m_2, m_3, poartă denumirea de *indicii Miller ai* direcţiei cristalografice date. Spre deosebire de simbolul nodurilor, $[[m_1, m_2, m_3]]$, simbolul direcţiei se scrie între paranteze pătrate obişnuite,

$[m_1\ m_2\ m_3]$

În figura 1.11 sunt reprezentate simbolurile pentru câteva noduri şi direcţii în planul XY.

Indicii Miller se scriu unul după altul, fără virgulă, citindu-se separat ca cifre. Direcţiile axelor de coordonate au următorii indici Miller: axa X - [100]; axa Y - [010]; axa Z - [001], indiferent de unghiurile dintre axele de coordonate. Totalitatea direcţiilor, care pot fi făcute să coincidă simetric între ele, cu ajutorul unor transformări de simetrie, proprie unei anumite clase de simetrie, se scriu între paranteze de genul următor:

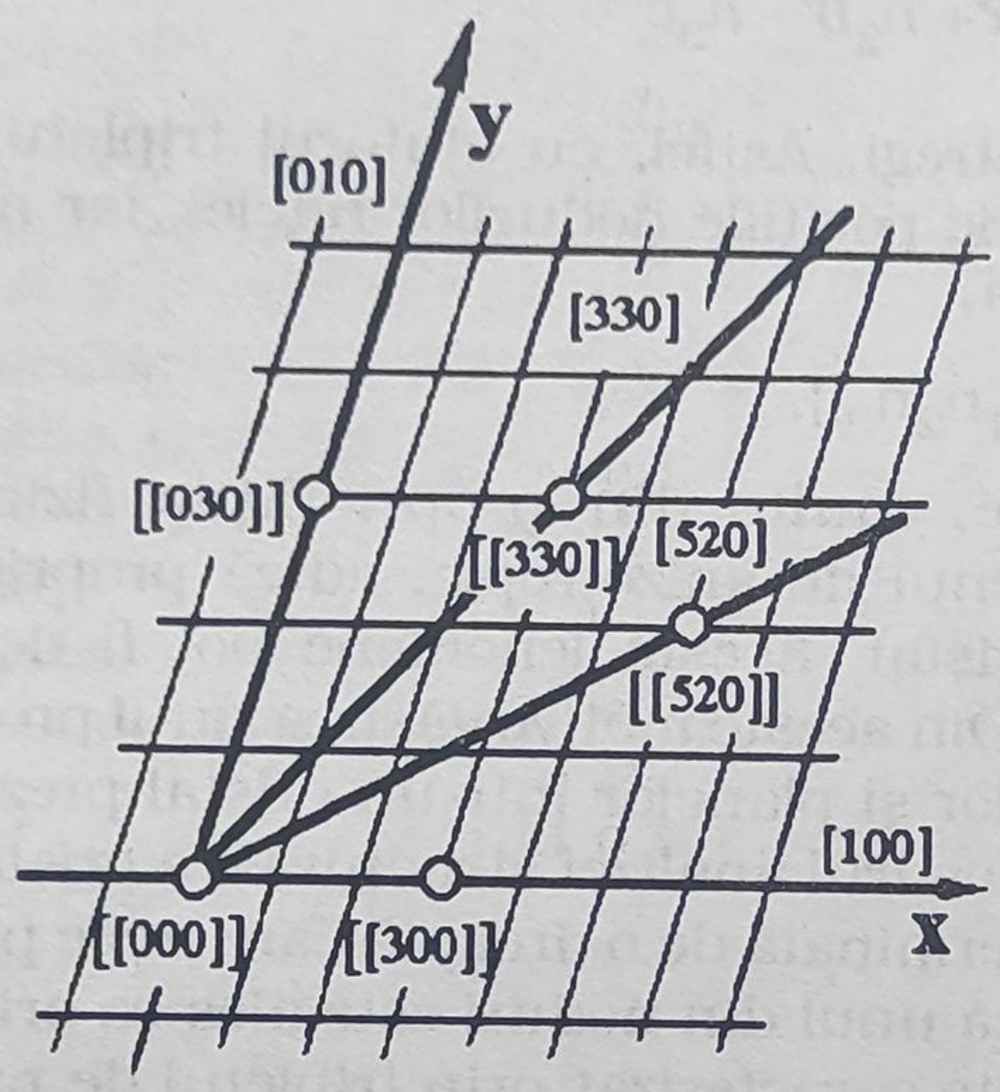


Fig. 1.11. Simbolurile pentru câteva noduri şi direcţii.

< >

De exemplu, totalitatea muchiilor cubului este reprezentată prin <100> şi simbolizează o familie de şase direcţii [100], [$\bar{1}$00], [010], [0$\bar{1}$0], [001], [00$\bar{1}$], unde $\bar{1}$ înseamnă -1, deoarece, atunci când unele din numerele m_1, m_2 şi m_3 sunt negative, semnul minus se scrie deasupra lor.

Când printre indicii Miller se intâlnesc numere mai mari decât 9, pentru înlăturarea confuziilor, indicii Miller se separă între ei prin puncte. În practică, însă, asemenea direcţii cristalografice se întâlnesc foarte rar.

Dacă celula elementară nu este primitivă, atunci nu orice vector dus din originea axelor de coordonate până la un nod al reţelei va avea componentele sub forma de numere întregi, însă, pentru orice direcţie cristalografică, se poate găsi un vector care o defineşte şi ale cărui componente să fie numere întregi. Simbolul nodului din centrul unei celule elementare este $\left[\left[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right]\right]$, însă, şirul de noduri care trece prin el (diagonala spaţială a cubului) poate fi caracterizat prin simbolul [111], deoarece trece prin nodul [[111]]. Coordonatele punctelor (sau atomilor), din interiorul unei celule elementare, sunt exprimate prin fracţiuni ale

lungimilor vectorilor fundamentali $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$. De exemplu, în cazul unei celule elementare cubice, punctul central, din interior, este descris de simbolul,

$$\left[\left[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right]\right].$$

Poziţia unui punct, de pe diagonala cubului, situat faţă de colţ la o distanţă egală cu un sfert din diagonală, va fi descrisă de,

$$\left[\left[\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\right]\right],$$

iar coordonatele centrelor de pe feţele cubului vor fi date de,

$$\left[\left[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0\right]\right],\left[\left[\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right]\right]\text{şi}\left[\left[0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right]\right].$$

Orice set de plane paralele poate fi caracterizat cu ajutorul unui vector normal pe ele. Aceste plane formează o familie de plane cristaline dacă fiecare plan conţine cel puţin trei noduri necolineare ale reţelei cristaline. O astfel de familie de plane ar fi convenabil să fie caracterizată printr-o tripletă de numere întregi. Din mulţimea de plane cristaline paralele vom alege un plan oarecare, care intersectează axele cristalografice în nodurile reţelei cristaline, fără să treacă prin originea axelor de coordonate (fig.1.12). Poziţia planului este deterlminată univoc prin segmente, care sunt egale cu numere întregi (n_1, n_2, n_3) de translaţii elementare ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$) (fig.1.12).

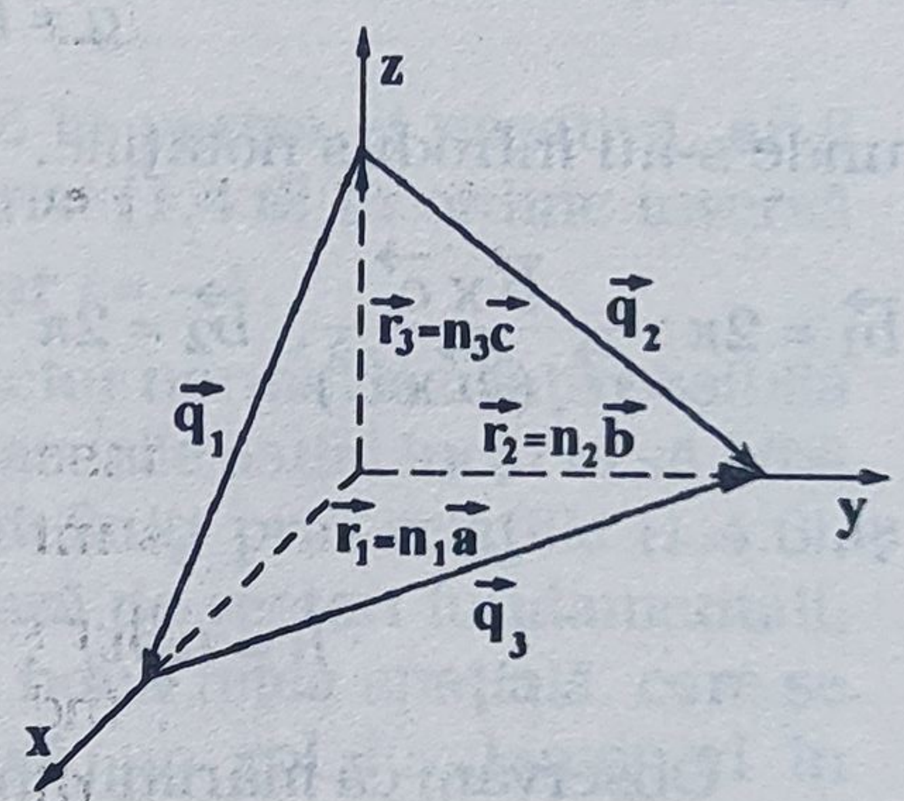


Fig. 1. 12. Reprezentarea schematică a planului care intersectează axele cristalografice .

Sunt posibile trei cazuri:

a) să existe trei asemenea tăieturi, adică planul ales nu este paralel cu nici o axă de coordonate;

b) planul să fie paralel cu una din axele de coordonate, iar pe celelalte două să determine tăieturi;

c) planul să fie paralel cu două axe de coordonate, iar a treia axă să fie tăiată.

Să analizăm primul caz (fig.1.12). Considerând vectorii,

$$\vec{q}_1 = \vec{r}_1 - \vec{r}_3 = n_1\,\vec{a} - n_3\,\vec{c} \text{ şi } \vec{q}_2 = \vec{r}_2 - \vec{r}_3 = n_2\,\vec{b} - n_3\,\vec{c}\ , \qquad (1.4.3)$$

care se află în planul cristalin considerat de noi, observăm că produsul lor vectorial este perpendicular pe acest plan. În continuare este convenabil să înmulţim acest produs vectorial cu 2π şi să-l împărţim la volumul celulei elementare $\Omega_c = \vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})$. Aceste operaţii nu schimbă direcţia vectorului $(\vec{q}_1 \times \vec{q}_2)$, iar ordinea factorilor produsului vectorial se va lua în aşa fel încât acesta să exprime normala la faţa exterioară a cristalului (presupunând că originea axelor de coordonate se află în interiorul cristalului). Prin urmare, un astfel de plan este caracterizat prin vectorul normal pe el, care este definit prin relaţia,

$$\vec{g} = \frac{2\pi}{\Omega_c}\cdot(\vec{q}_1 \times \vec{q}_2)\ . \qquad (1.4.4)$$

Să calculăm acest vector. Introducând (1.4.3) în (1.4.4), obţinem,

$$\vec{g} = h\,\vec{b}_1 + k\,\vec{b}_2 + l\,\vec{b}_3 \qquad (1.4.5)$$

unde s-au introdus notaţiile,

$$\vec{b}_1 = 2\pi\cdot\frac{\vec{b}\times\vec{c}}{\vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})},\quad \vec{b}_2 = 2\pi\cdot\frac{\vec{c}\times\vec{a}}{\vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})},\quad \vec{b}_3 = 2\pi\cdot\frac{\vec{a}\times\vec{b}}{\vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})}\ , \qquad (1.4.6)$$

şi,

$$h = n_2 n_3\ ,\quad k = n_1 n_3\ ,\quad l = n_1 n_2\ . \qquad (1.4.7)$$

Observăm că mărimile h, k şi l sunt numere întregi deoarece ele sunt produse tot de numere întregi.

Să examinăm acum cel de-al doilea caz. Fie, de exemplu, un plan cristalin paralel cu axa X, iar nodurile reţelei în care el intersectează axele Y şi Z au vectorii de poziţie,

$$\vec{r}_2 = n_2\vec{b},\ \vec{r}_3 = n_3\vec{c}.$$

Cum planul considerat este paralel atât cu vectorul $\vec{a}$ cât şi cu $\vec{q}_2 = \vec{r}_2 - \vec{r}_3$, rezultă că vectorul normalei la acest plan poate fi definit cu ajutorul relaţiei,

$$\vec{g} = 2\pi \cdot \frac{\vec{a} \times \vec{q}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}.$$

Efectuând calculele şi ţinând cont de notaţiile (1.4.6), obţinem tot un vector de forma (1.4.5) unde, în acest caz, avem,

$$h = 0\,,\quad k = n_3\,,\quad l = n_2\,. \tag{1.4.8}$$

În cazul al treilea să considerăm un plan cristalin paralel cu axele X şi Y şi care intersectează axa Z în partea pozitivă. Deoarece planul ales este paralel cu vectorii $\vec{a}$ şi $\vec{b}$, se poate scrie imediat,

$$\vec{g} = 2\pi \cdot \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} = \vec{b}_3\,. \tag{1.4.9}$$

Astfel, şi în acest caz, avem un vector de forma (1.4.5), dar cu componentele,

$$h = 0\,,\quad k = 0\,,\quad l = 1\,. \tag{1.4.10}$$

Dacă planul ales ar fi intersectat axa Z în partea ei negativă, ar fi trebuit să punem factorii din produsul vectorial (1.4.9) în ordine inversă (adică $\vec{b} \times \vec{a}$ şi nu $\vec{a} \times \vec{b}$) şi atunci, $\vec{g} = -\vec{b}_3$, iar $l = -1$.

Din cele arătate mai sus rezultă că un vector normal la o faţă posibilă sau reală a unui cristal poate fi luat în toate cazurile astfel încât el să aibă componentele întregi. Prin urmare, vectorii definiţi prin relaţiile (1.4.6), fiind vectori necoplanari, pot forma o nouă bază de vectori fundamentali, iar împreună cu vectorul (1.4.5), pot genera o nouă reţea spaţială, care se numeşte *reţea reciprocă*. Această reţea joacă un rol fundamental în studierea fenomenelor fizice, care au loc în solidele cristaline. Vectorul $\vec{g}$ se numeşte *vectorul reţelei reciproce* şi are componentele exprimate prin numere întregi. Aceste componente sunt tocmai *indicii Miller* ai unei feţe cristaline. Dacă indicii Miller au un factor comun atunci ei trebuiesc împărţiţi prin acesta (acest lucru nu este admis întotdeauna în problemele de analiză structurală). Ei se notează ca şi indicii unei direcţii, însă nu între paranteze pătrate, ci între paranteze rotunde, adică, (hkl).

Indicii Miller ai unui plan cristalin sunt invers proporţionali cu componentele vectorilor duşi din originea axelor de coordonate în punctele de intersecţie ale planului cu axele de coordonate. Într-adevăr, din (1.4.7) rezultă imediat,

$$hn_1 = kn_2 = ln_3 = const. \quad ,$$

iar de aici obţinem,

$$h = \frac{const.}{n_1} \ , \quad k = \frac{const.}{n_2} \ , \quad l = \frac{const.}{n_3}$$

sau,

$$h : k : l = \frac{1}{n_1} : \frac{1}{n_2} : \frac{1}{n_3} \ . \qquad (1.4.11)$$

Aceste relaţii confirmă afirmaţia de mai sus. Dacă planul ales intersectează numai două dintre axele sistemului de coordonate, să zicem Y şi Z, atunci, cum $n_1 \to \infty$, rezultă,

$$k : l = \frac{1}{n_2} : \frac{1}{n_3}$$

Planele de coordonate YOZ, ZOX şi XOY sunt caracterizate prin simbolurile (100), (010) şi respectiv, (001). Simbolurile, pentru câteva plane cristaline importante din sistemul cubic, sunt date în figura 1.13.

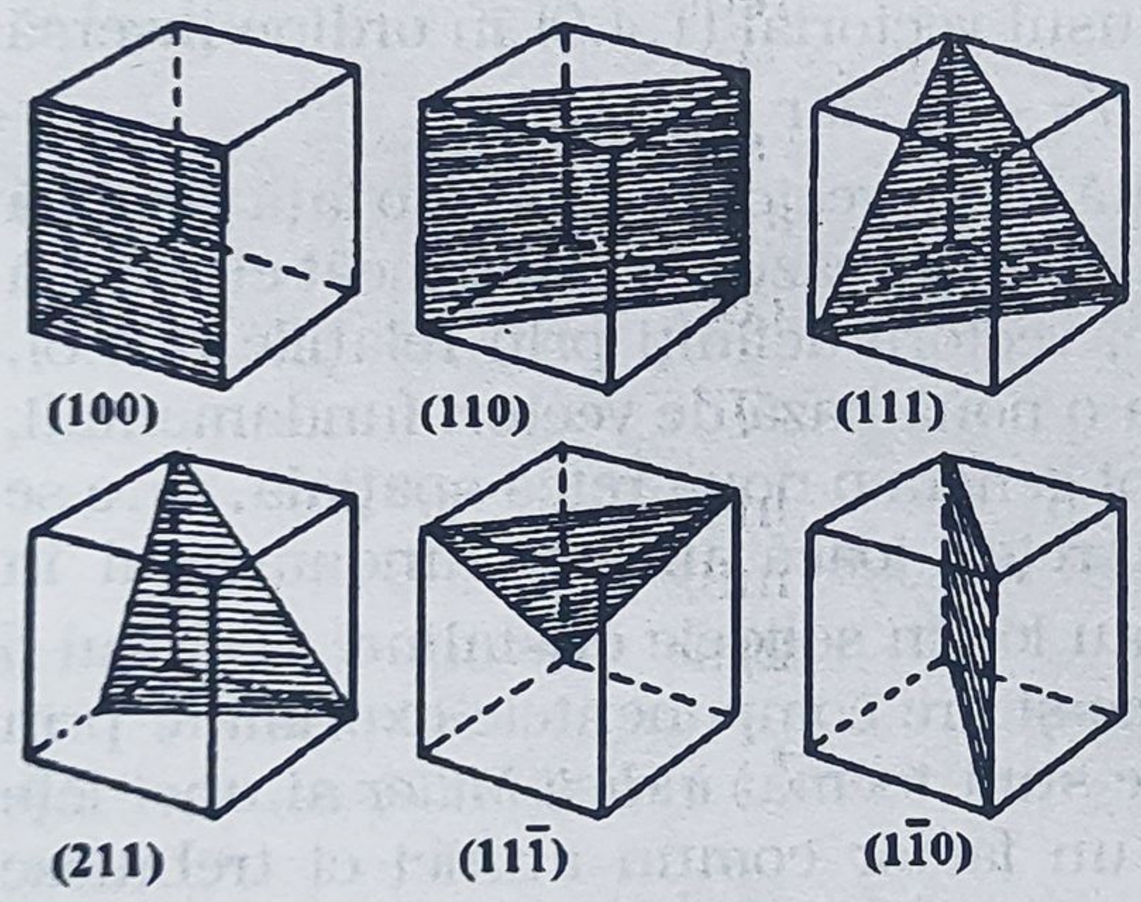


Fig 1.13. Câteva plane cristaline importante în sistemul cubic.

În principiu, cu ajutorul indicilor Miller pot fi definite şi planele cristaline pentru orice cristal. Cristalografii nu utilizează, însă, indicii Miller raportaţi la sistemul hexagonal de coordonate, ci preferă *indicii Bravais*. Acest lucru se explică prin tendinţa de a caracteriza planele şi direcţiile, care sunt simetric echivalente, prin utilizarea unui set de indici "asemănători". În acest scop, pentru a pune mai bine în evidenţă simetria cristalelor din singonia hexagonală, se utilizează un sistem de coordonate cu patru axe: în planul de bază, suplimentar fată de axele X şi Y, orientate după $\vec{a}$ şi $\vec{b}$, se introduce încă o axă, U, orientată

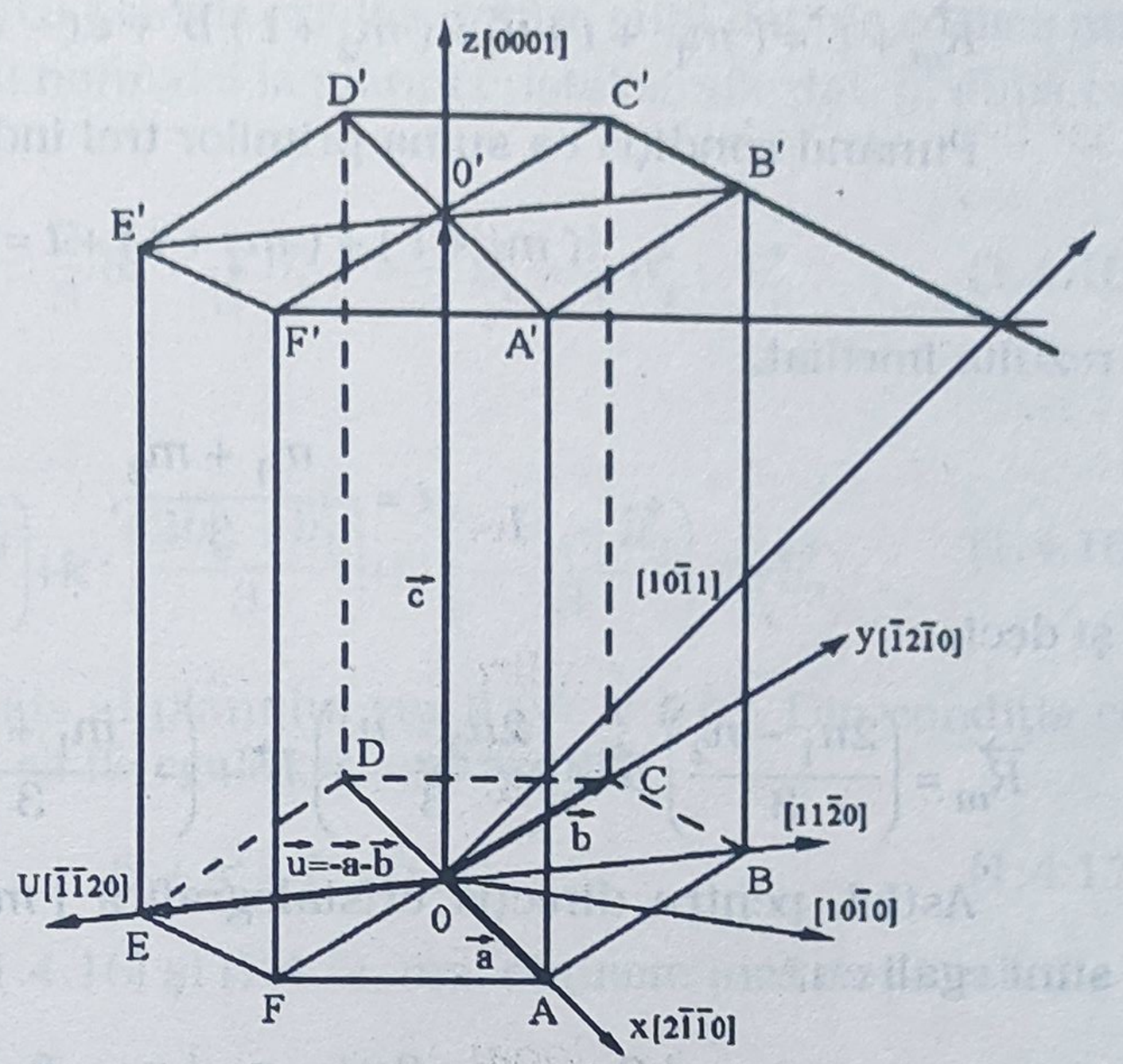


Fig. 1. 14. Simbolurile axelor principale şi pentru câteva direcţii mai importante într-o celulă hexagonală

după vectorul $\vec{u} = -\vec{a} - \vec{b}$. Axa principală, Z, este orientată ca şi până acum după vectorul $\vec{c}$ (fig1.14). Planele şi direcţiile cristalografice sunt caracterizate acum prin orientarea faţă de toate cele patru axe şi, corespunzător acestora, prin patru indici, care se numesc *indicii Bravais*. Suma primilor trei indici Bravais este întotdeauna egală cu zero. Indicii Bravais ai unei direcţii, $\vec{R}_m$, sunt tocmai coeficienţii descompunerii vectorului $\vec{R}_m$ după cei patru vectori $\vec{a}, \vec{b}, -\vec{a}-\vec{b}, \vec{c}$, cu condiţia ca suma primilor trei coeficienţi să fie egală cu zero. Din această definiţie rezultă modul de trecere de la scrierea vectorială obişnuită la indicii Bravais.

Vectorul unei direcţii cristalografice (1.4.2) se poate scrie sub forma,

$$\vec{R}_m = m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + 0\cdot(-\vec{a}-\vec{b}) + m_3\vec{c} \qquad (1.4.12)$$

Numerele m_1, m_2, 0, m_3 se deosebesc acum de indicii Bravais numai prin faptul că suma primelor trei numere nu este egală cu zero. Dacă la vectorul $\vec{R}_m$ adăugăm vectorul,

$$\vec{t} = t\vec{a} + t\vec{b} + t\cdot(-\vec{a}-\vec{b}) = 0$$

atunci,

$$\vec{R}_m + \vec{t} = (m_1 + t)\vec{a} + (m_2 + t)\vec{b} + t(-\vec{a} - \vec{b}) + m_3\vec{c} = \vec{R}_m$$

Punând condiţia ca suma primilor trei indici să fie egală cu zero

$$(m_1 + t) + (m_2 + t) + t = 0$$

rezultă imediat,

$$t = -\frac{m_1 + m_2}{3},$$

şi deci,

$$\vec{R}_m = \left(\frac{2n_1 - n_2}{3}\right)\vec{a} + \left(\frac{2n_2 - n_1}{3}\right)\vec{b} + \left(-\frac{m_1 + m_3}{3}\right)(-\vec{a} - \vec{b}) + m_3\vec{c}$$

Astfel, pentru direcţia cristalografică $[m_1\ m_2\ m_3]$, indicii Bravais sunt egali cu,

$$[2n_1 - n_2.\ 2n_2 - n_1.\ -n_1 - n_2.\ 3n_3] \qquad (1.4.13)$$

Dacă se constată că indicii Bravais o bţinuţi au un factor comun atunci pot fi simplificaţi prin acesta.

Indicii Bravais pentru direcţii simetric echivalente permută între ei. De exemplu, axele X, Y, şi U sunt caracterizate prin simbolurile $[2\bar{1}\ \bar{1}0]$, $[\bar{1}2\bar{1}0]$, şi respectiv, $[\bar{1}\ \bar{1}20]$, care se deosebesc între ele numai prin ordinea indicilor.

Dacă sunt cunoscuţi indicii Bravais $[t_1\ t_2\ t_3\ t_4]$ ai unei direcţii atunci este uşor de găsit vectorul $\vec{R}_m$, care caracterizează această direcţie. Din definiţia indicilor Bravais rezultă,

$$\vec{R}_m = t_1\vec{a} + t_2\vec{b} + t_3(-\vec{a} - \vec{b}) + t_4\vec{c}.$$

sau,

$$\vec{R}_m = (t_1 - t_3)\vec{a} + (t_2 - t_3)\vec{b} + t_4\vec{c}$$

Astfel, indicii Miller corespunzători vor fi,

$$[t_1 - t_2 . t_2 - t_3 . t_4] . \qquad (1.4.14)$$

Indicii Bravais pentru planele cristalografice sunt daţi de coeficienţii descompunerii vectorului normalei la planul cristalografic dat, $\vec{g}$, după cei patru vectori:

$$\frac{2}{3}\vec{b}_1 - \frac{1}{3}\vec{b}_2 ;\ \frac{2}{3}\vec{b}_2 - \frac{1}{3}\vec{b}_1 ;\ -\frac{1}{3}\vec{b}_1 - \frac{1}{3}\vec{b}_2 ;\ \vec{b}_3 , \qquad (1.4.15)$$

adică,

$$\vec{g} = h'\left(\frac{2\vec{b}_1 - \vec{b}_2}{3}\right) + k'\left(\frac{2\vec{b}_2 - \vec{b}_1}{3}\right) + i'\left(\frac{-\vec{b}_1 - \vec{b}_2}{3}\right) + l'\left(\vec{b}_3\right) . \qquad (1.4.16)$$

Astfel, indicii Bravais ai planului vor fi ($h'\ k'\ i'\ l'$). Din condiţia ca suma primilor trei indici să fie egală cu zero rezultă,

$$h' + k' + l' = 0 , \qquad (1.4.17)$$

şi, comparând relaţiile (1.4.16) şi (1.4.5), mai obţinem încă două relaţii,

$$\begin{cases} \frac{2}{3}h' - \frac{1}{3}k' - \frac{1}{3}l' = h , \\ -\frac{1}{3}h' + \frac{2}{3}k' - \frac{1}{3}l' = k , \end{cases} \qquad (1.4.18)$$

Rezolvând sistemul format din ecuaţiile (1.4.17) şi (1.4.18) rezultă imediat,

$$h' = h ,\ k' = k ,\ i' = -h - k ,\ l' = l..$$

Prin urmare, un plan caracterizat prin indicii Miller (hkl), în sistemul de coordonate cu trei vectori fundamentali, va fi caracterizat, în sistemul de axe cu patru vectori fundamentali, cu ajutorul indicilor Bravais,

$$(h.k.-h-k.l).$$

De exemplu, planele XOZ, YOZ, UOZ, şi XOY, care conţin axele principale, vor avea simbolurile ($01\bar{1}0$) , ($10\bar{1}0$) , ($1\bar{1}00$) , şi respectiv, (0001). La fel, planele ABO', AA'B'B, FAA'F', EDO', şi AA'E'E, (fig.1.14), vor avea simbolurile ($10\bar{1}1$) , ($10\bar{1}0$) ,($1\bar{1}00$), ($\bar{1}011$) şi respectiv, ($2\bar{1}\bar{1}0$).

Conform definiţiei, unanim recunoscută în cristalografie, indicii Bravais, pentru planele cristalografice, sunt numere întregi, prime între ele şi invers proporţionale cu tăieturile planului considerat cu fiecare dintre axele X, Y, U, Z.

1.5. REŢEAUA RECIPROCĂ

În fizica solidului, pe lângă noţiunea de reţea cristalină în spaţiul real, se utilizează larg şi noţiunea de reţea reciprocă în spaţiul abstract al vectorilor de unda. Să clarificăm această noţiune.

Dacă un anumit plan taie axele de coordonate X, Y, Z, în punctele $r_1 = n_1 a$, $r_2 = n_2 b$, $r_3 = n_3 c$ (fig.1.12), atunci ecuaţia planului prin tăieturi va avea forma,

$$\frac{x}{n_1 a} + \frac{y}{n_2 b} + \frac{z}{n_3 c} = 1 ,$$

şi, dacă exprimăm axele în unităţi de translaţii elementare, $x' = x/a$, $y' = y/b$ şi $z' = z/c$, atunci ecuaţia planului va avea forma,

$$hx' + ky' + lz' = n , \qquad (1.5.1)$$

unde $n = n_1 n_2 n_3$, iar h, k, l sunt indicii Miller ai planului considerat, definiţi prin relaţiile (1.4.7). Din ecuaţia (1.5.1) se poate observa că indicii Miller nu definesc în mod univoc un anumit plan deoarece toate planele paralele au aceeaşi normală (vectorul $\vec{g}$, definit prin relaţia (1.4.5)) şi deci, aceeaşi indici Miller. Din punct de vedere geometric, relaţia (1.5.1) poate fi interpretată în două moduri şi anume, putem considera tripletul de numere (h,k,l) fix, iar punctele (x',y',z') ca fiind variabile, sau invers. În primul caz ((h,k,l)=const. şi (x',y,z')=variabil), ecuaţia (1.5.1) defineşte mulţimea punctelor (x',y',z') dintr-un anumit plan, iar în al doilea caz (punctul (x',y',z') =fix, iar (h,k,l) = variabil), ecuatia (1.5.1) defineşte mulţimea planelor care trec prin punctul fix (x',y',z'). Astfel, între spaţiul reţelei reciproce şi spaţiul real se poate stabili o corespondenţa biunivocă: fiecărui nod al reţelei reciproce îi corespunde în spaţiul real o familie de plane paralele, caracterizată prin indicii Miller (hkl), iar fiecărui nod al reţelei din spaţiul real îi corespunde în spaţiul reţelei reciproce mulţimea de plane {(h,k,l)}, care trec prin acest punct.

Ecuatia planului (hkl), care trece prin originea axelor de coordonate, are forma,

$$hx' + ky' + lz' = 0 \qquad (1.5.2)$$

Mai departe, să determinăm numărul planelor paralele, cuprinse între planul care trece prin origine (1.5.2) şi planul definit de ecuaţia (1.5.1). Translaţia elementară $\vec{a}$ repetă planul care trece prin origine de n_1 ori, adică prin nodurile de pe axa X pot fi trasate n_1 plane paralele. La fel, prin translaţiile elementare $\vec{b}$, şi $\vec{c}$, pot fi trasate n_2 şi respectiv, n_3 plane paralele. Astfel, numărul n din ecuaţia (1.5.1) reprezintă numărul planelor paralele şi echidistante, cu indicii Miller (hkl), care pot fi trasate între planul care trece prin originea sistemului de axe şi cel care intersectează axele de coordonate în punctele $r_1 = n_1 a$, $r_2 = n_2 b$, şi respectiv, $r_3 = n_3 c$.

Din cele arătate mai sus rezultă că fiecărei structuri cristaline îi putem asocia două tipuri de reţele la fel de importante: *reţeaua cristalină* din spaţiul real şi *reţeaua reciprocă (sau inversă)* din spaţiul vectorilor de undă. De exemplu, figura de difracţie a unui cristal este o hartă a reţelei reciproce a cristalului în timp ce imaginea la microscop este o hartă a structurii cristaline reale. Cele două reţele sunt legate între ele prin relaţiile (1.4.6), care definesc vectorii fundamentali ai reţelei reciproce.

Pentru a ne convinge că vectorii $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$, definiţi prin relaţiile (1.4.6), formează o ţripletă de vectori fundamentali ai reţelei reciproce să observăm mai întâi că ei satisfac relaţiile,

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a} = \vec{b}_2 \cdot \vec{b} = \vec{b}_3 \cdot \vec{c} = 2\pi \quad , \tag{1.5.3}$$
$$\vec{b}_1 \cdot \vec{b} = \vec{b}_1 \cdot \vec{c} = \vec{b}_2 \cdot \vec{a} = \vec{b}_2 \cdot \vec{c} = \vec{b}_3 \cdot \vec{a} = \vec{b}_3 \cdot \vec{b} = 0 \cdot$$

În continuare, să utilizăm faptul că orice vector din spaţiul reciproc poate fi scris ca o combinaţie lineară a vectorilor $\vec{b}_i$ ($i = 1, 2, 3$) , adică,

$$\vec{g} = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3 \, , \tag{1.5.4}$$

unde componentele g_i ($i = 1, 2, 3$) sunt numere întregi. Dacă $\vec{R}_n$ este un vector de translaţie oarecare al reţelei directe, atunci,

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \tag{1.5.5}$$

şi ţinând cont de relaţiile (1.5.3), rezultă imediat,

$$\vec{g} \cdot \vec{R}_n = 2\pi \, (g_1 n_1 + g_2 n_2 + g_3 n_3) \tag{1.5.6}$$

Cum n_i ($i = 1, 2, 3$) şi g_i ($i = 1, 2, 3$) sunt numere întregi rezultă că şi produsul scalar dintre un vector oarecare al reţelei reciproce şi un vector oarecare al reţelei din spaţiul real este întotdeauna un număr întreg, $N = g_1 n_1 + g_2 n_2 + g_3 n_3$, de 2π. Din relaţia (1.5.6) rezultă că vectorul $\vec{g}$ este un vector al reţelei reciproce dacă acesta se poate reprezenta sub forma (1.5.4), ca o combinaţie lineară a vectorilor $\vec{b_1}$, $\vec{b_2}$, $\vec{b_3}$, unde coeficienţii g_1, g_2, g_3 sunt numere întregi (pozitive, negative sau zero). Din aceste motive reţeaua reciprocă este tot o reţea Bravais generată însă de vectorii fundamentali $\vec{b_1}$, $\vec{b_2}$, şi $\vec{b_3}$, definiţi prin relaţiile (1.4.6).

Se poate arăta că reţeaua reciprocă este o consecinţă directă a proprietăţilor de simetrie ale cristalelor. Într-adevăr, dacă $P(\vec{r})$ este o funcţie care descrie o anumită proprietate a cristalului (de exemplu, densitatea de sarcină electronică, potenţialul, câmpul electric, etc.) în punctul cu vectorul de poziţie $\vec{r}$ atunci, dată fiind simetria de translaţie a reţelei cristaline, vom regăsi aceeaşi proprietate şi în punctul $\vec{r} + \vec{R}_n$, unde $\vec{R}_n$ este un vector de translaţie al reţelei directe (1.5.5) şi deci, putem scrie,

$$P(\vec{r}) = P(\vec{r} + \vec{R}_n) . \qquad (1.5.7)$$

Datorită proprietăţii de periodicitate, funcţia $P(\vec{r})$ poate fi descompusă în serie Fourier în spaţiul tridimensional,

$$P(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} P_{\vec{g}}\, e^{i(\vec{g}\cdot\vec{R}_n)} . \qquad (1.5.8)$$

Din condiţia de periodicitate a funcţiei $P(\vec{r})$ rezultă,

$$P(\vec{r} + \vec{R}_n) = \sum_{\vec{g}} P_{\vec{g}}\, e^{i(|\vec{g}\cdot(\vec{r}+\vec{R}_n)|)} = \sum_{\vec{g}} P_{\vec{g}}\, e^{i(\vec{g}\cdot\vec{r})} \cdot e^{i(\vec{g}\cdot\vec{R}_n)} = P(\vec{r}),$$

şi, ţinând cont de relaţia (1.5.8), rezultă imediat,

$$\exp|\, i(\vec{g}\cdot\vec{R}_n)\,| = 1 . \qquad (1.5.9)$$

În relaţiile de mai sus nu este încă precizată natura vectorului $\vec{g}$. Dacă scriem acest vector ca o combinaţie lineară a vectorilor fundamentali $\vec{b_1}$, $\vec{b_2}$, $\vec{b_3}$, definiţi prin relaţiile (1.4.6),

$$\vec{g} = \alpha_1 \vec{b}_1 + \alpha_2 \vec{b}_2 + \alpha_3 \vec{b}_3 \qquad (1.5.10)$$

atunci, egalitatea (1.5.9) este satisfăcută dacă şi numai dacă,

$$\left(\vec{g} \cdot \vec{R}_n\right) = 2\pi \left(\alpha_1 n_1 + \alpha_2 n_2 + \alpha_3 n_3 \right) = 2\pi \text{ (număr întreg)} .$$

Cum n_i ($i = 1, 2, 3$) sunt numere întregi, această egalitate este satisfăcută numai dacă şi coeficienţii α_i ($i = 1, 2, 3$) sunt tot numere întregi, adică numai dacă vectorul $\vec{g}$, din dezvoltarea (1.5.10), este un vector al reţelei reciproce. Din aceste motive, reţeaua construită cu ajutorul punctelor discrete, definite de vectorul $\vec{g}$ (1.5.10), se mai numeşte şi *spaţiul Fourier.*

Aşa cum menţionam la începutul acestui paragraf, spaţiul reţelei reciproce se mai numeşte şi *spaţiul vectorilor de undă.* Pentru a clarifica această noţiune să considerăm mulţimea punctelor $\vec{R}_n$, care formează o reţea Bravais, şi unda plană exp ($i\vec{k} \cdot \vec{r}$), unde $\vec{k}$ este vectorul de undă, iar $\vec{r}$ este un punct oarecare din interiorul reţelei Bravais. Pentru o valoare arbitrară a lui $\vec{k}$, o astfel de undă nu va avea periodicitatea unei reţele de tip Bravais. Această periodicitate se poate realiza numai dacă vectorii $\vec{k}$ sunt selectaţi într-un anumit fel. Mulţimea vectorilor $\vec{K}$ formează o reţea reciprocă numai dacă unda plană cu vectorul de undă $\vec{k} = \vec{K}$ are periodicitatea unei reţele Bravais date. Analitic asta înseamnă că vectorii $\vec{K}$ aparţin reţelei reciproce corespunzătoare unei anumite reţele Bravais dacă, pentru oricare $\vec{r}$ şi toţi vectorii $\vec{R}_n$, din reţeaua Bravais, este satisfăcută egalitatea,

$$\exp\left[i\vec{K}\left(\vec{r} + \vec{R}_n \right)\right] = \exp\left[i \left(\vec{K} \cdot \vec{r} \right) \right], \qquad (1.5.11)$$

de unde rezultă imediat egalitatea,

$$\exp\left[i\left(\vec{K} \cdot \vec{R}_n \right)\right] = 1 ,$$

care, la fel ca şi egalitatea (1.5.9), defineşte spaţiul vectorilor de undă $\vec{K}$. Din aceste considerente spaţiul reţelei reciproce se mai numeşte şi spaţiul vectorilor de undă. Subliniem, de asemenea, că mulţimea vectorilor $\vec{K}$, care satisfac o relaţie de forma $\exp\left[i\left(\vec{K} \cdot \vec{R} \right)\right] = 1$, formează spaţiul reţelei reciproce sau spaţiul vectorilor de undă numai dacă mulţimea vectorilor $\vec{R}$ formează o reţea Bravais, adică $\vec{R} = \vec{R}_n$. Subliniem faptul că reţeaua

reciprocă este definită obligatoriu în raport cu un anumit tip de reţea Bravais. În continuare, să analizăm câteva cazuri concrete de reţele reciproce.

REŢEAUA ORTOROMBICĂ SIMPLĂ

Această reţea este definită de vectorii fundamentali,

$$\vec{a} = a\hat{x}\,,\ \vec{b} = b\hat{y}\,,\ \vec{c} = c\hat{z}\,, \tag{1.5.12}$$

unde a, b, c reprezintă lungimile muchiilor celulei elementare (paralelipiped drept), iar $\hat{x}$, $\hat{y}$ şi $\hat{z}$ sunt versorii axelor de coordonate ($\hat{x}\cdot\hat{x} = \hat{y}\cdot\hat{y} = \hat{z}\cdot\hat{z} = 1$, $\hat{x}\times\hat{y} = \hat{z}$, $\hat{y}\times\hat{z} = \hat{x}$, $\hat{z}\times\hat{x} = \hat{y}$) în sistemul de axe rectangular. Din (1.5.12) şi relaţiile (1.4.6), care definesc vectorii fundamentali ai reţelei reciproce, obţinem,

$$\vec{b_1} = \frac{2\pi}{a}\hat{x}\,,\ \vec{b_2} = \frac{2\pi}{b}\hat{y}\,,\ \vec{b_3} = \frac{2\pi}{c}\hat{z}\ . \tag{1.5.13}$$

Astfel, reţeaua reciprocă este tot o reţea ortorombică simplă.

Paralelipipedul celulei de bază din reţeaua reciprocă este format din vectorii fundamentali $\vec{b_1}$, $\vec{b_2}$, $\vec{b_3}$ şi are volumul,

$$\tilde{\Omega}_c = \vec{b_1}\cdot(\vec{b_2}\,\mathrm{x}\,\vec{b_3})\ . \tag{1.5.14}$$

Introducând în (1.5.14) relaţiile (1.4.6), obţinem relaţia,

$$\tilde{\Omega}_c = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_c} \tag{1.5.15}$$

care exprimă legătura dintre volumul celulei elementare a reţelei reciproce şi volumul celulei elementare din reţeaua directă. În deducerea relaţiei (1.5.15), s-a utilizat relaţia vectorială,

$$(\vec{A}\,\mathrm{x}\,\vec{B})\,\mathrm{x}\,(\vec{C}\,\mathrm{x}\,\vec{D}) = \vec{B}\cdot\left[\vec{A}\cdot(\vec{C}\,\mathrm{x}\,\vec{D})\right] - \vec{A}\cdot\left[\vec{B}\cdot(\vec{C}\,\mathrm{x}\,\vec{D})\right]\ .$$

Pentru reţeaua ortorombică simplă, volumul celulei de bază din reţeaua reciprocă corespunzătoare va fi,

$$\tilde{\Omega}_c = \frac{(2\pi)^3}{abc}\ .$$

REŢEAUA CUBICĂ CU VOLUM CENTRAT

Această reţea este generată de vectorii fundamentali ai celulei primitive din figura 1.15a,

$$\vec{a}=\frac{a}{2}(-\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})\,,\ \vec{b}=\frac{a}{2}(\hat{x}-\hat{y}+\hat{z})\,,\ \vec{c}=\frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}-\hat{z}) \qquad (1.5.16)$$

şi are volumul $\Omega_c = a^3/2$. Vectorii fundamentali ai reţelei reciproce se obţin folosind relaţiile de definiţie (1.4.6) şi proprietăţile versorilor $\hat{x}$, $\hat{y}$, $\hat{z}$ şi au forma,

$$\vec{b}_1=\frac{2\pi}{a}(\hat{y}+\hat{z})\,,\ \vec{b}_2=\frac{2\pi}{a}(\hat{z}+\hat{x})\,,\ \vec{b}_3=\frac{2\pi}{a}(\hat{x}+\hat{y}) \qquad (1.5.17)$$

REŢEAUA CUBICĂ CU FEŢE CENTRATE

Pentru acest tip de reţea, vectorii fundamentali ai celulei primitive se aleg ca în figura 1.15b şi au forma,

$$\vec{a}=\frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z})\ ,\ \vec{b}=\frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{z})\ ,\ \vec{c}=\frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}) \qquad (1.5.18)$$

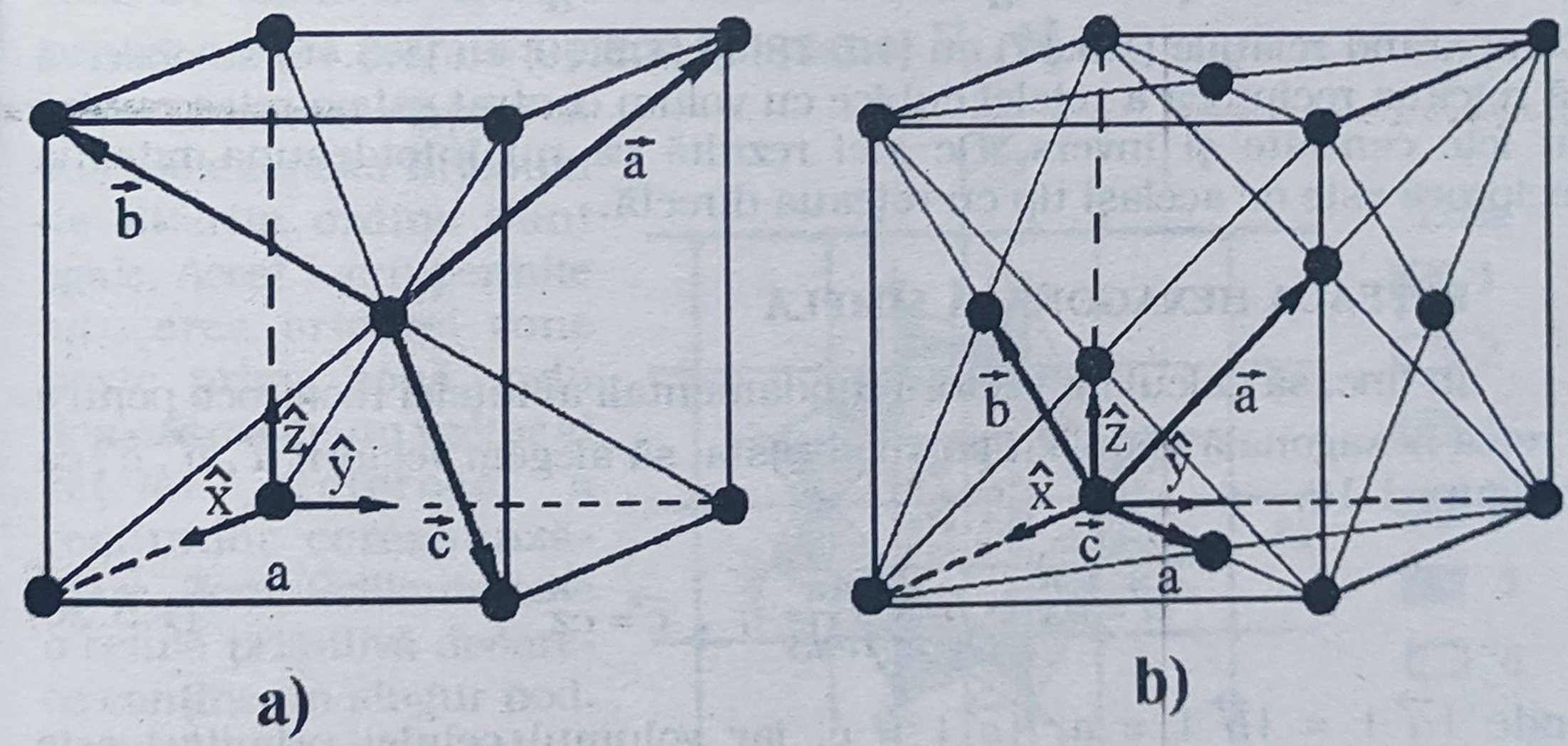


Fig. 1.15. Alegerea vectorilor fundamentali în cazul reţelei cubice cu volum centrat (a) şi în cazul reţelei cubice cu feţe centrate (b).

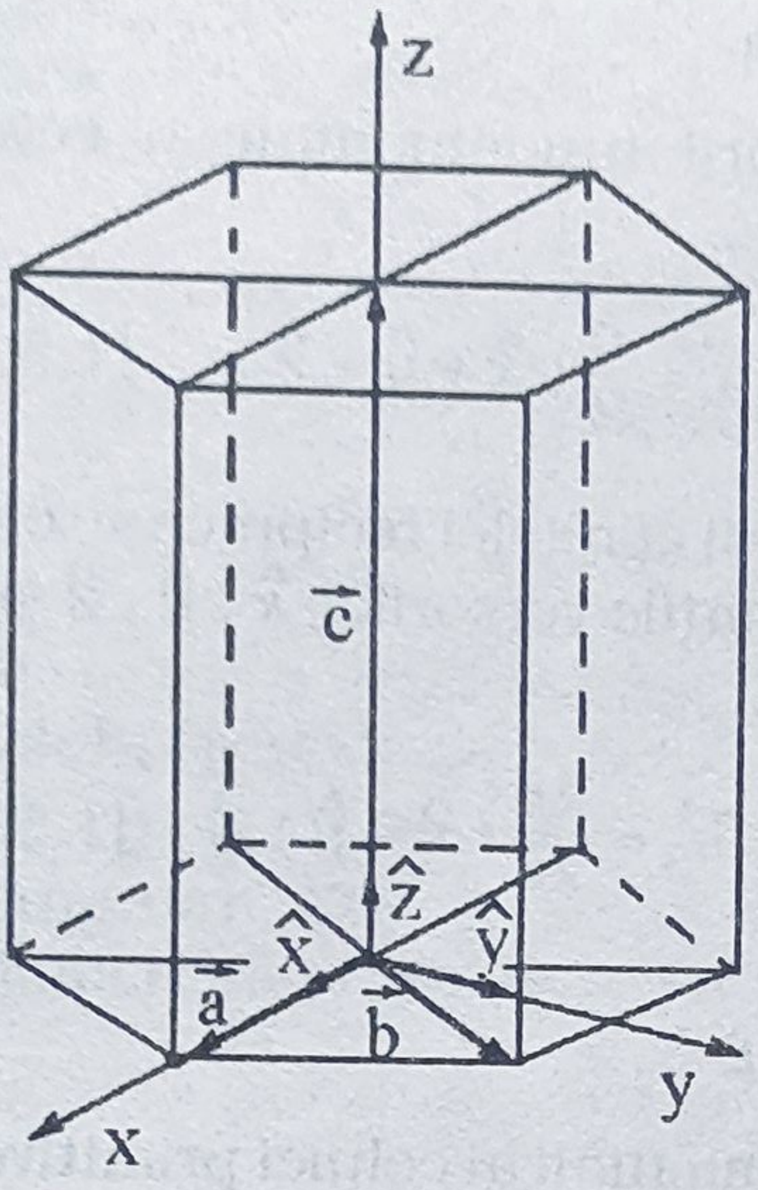


Fig 1.16. Alegerea vectorilor fundamentali în reţeaua hexagonală simplă.

iar volumul celulei primitive este $\Omega_c = a^3/4$. Utilizând, din nou, relaţiile de definiţie (1.4.6) şi proprietăţile versorilor $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$, pentru vectorii fundamentali ai reţelei reciproce obţinem,

$$\vec{b_1} = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x}+\hat{y}+\hat{z}),\ \vec{b_2} = \frac{2\pi}{a}(\hat{x}-\hat{y}+\hat{z}),\ \vec{b_3} = \frac{2\pi}{a}(\hat{x}+\hat{y}-\hat{z}). \quad (1.5.19)$$

Comparând relaţiile (1.5.17) cu (1.5.18) şi (1.5.19) cu (1.5.16) se observă că reţeaua reciprocă a reţelei cubice cu volum centrat este o reţea cubică cu feţe centrate şi invers. De aici rezultă că nu întotdeauna reţeaua reciprocă este de acelaşi tip cu reţeaua directă.

REŢEAUA HEXAGONALĂ SIMPLĂ

În fine, să calculăm vectorii fundamentali ai reţelei reciproce pentru o reţea hexagonală simplă. Pentru aceasta, să alegem vectorii $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, ca în figura 1.16,

$$\vec{a} = a\hat{x}\ ,\ \vec{b_2} = \frac{4\pi}{a\cdot\sqrt{3}}\hat{y}\ ,\ \vec{c} = c\hat{z}\ , \quad (1.5.20)$$

unde $|\vec{a}| = |\vec{b}| = a$, $|\vec{c}| = c$, iar volumul celulei primitive este $\Omega_c = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$.

Utilizând din nou relaţiile de definiţie (1.4.6) şi proprietăţile versorilor $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$, pentru vectorii fundamentali ai reţelei reciproce se obţine,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a \cdot \sqrt{3}} (\sqrt{3}\,\hat{x} - \hat{y}), \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a \cdot \sqrt{3}}\,\hat{y}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c}\,\hat{z}, \qquad (1.5.21)$$

care definesc, de asemenea, o reţea hexagonală.

1.6. ZONELE BRILLOUIN

La fel ca în cazul reţelei directe şi în cazul reţelei reciproce se poate construi o celulă Wigner-Seitz, care este o celulă primitivă şi se numeşte *prima zonă Brillouin*. Pentru a construi prima zonă Brillouin se alege ca origine un nod arbitrar al reţelei reciproce, de la care se duc toţi vectorii $\vec{g}$ până la toţi vecinii de ordinul întâi. Intersecţia planelor mediane a acestor vectori delimitează în reţeaua reciprocă un poliedru (în plan, un poligon), care constituie prima zonă Brillouin. Dacă trasăm planele mediane ale vectorilor reţelei reciproce, care unesc originea aleasă cu vecinii de ordinul 2, de ordinul 3 etc., atunci obţinem a doua, a treia etc. zonă Brillouin. În figura 1.17 este ilustrată construcţia zonelor Brillouin pentru o reţea pătratică plană (în planul $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$).

Remarcăm faptul că volumele zonelor Brillouin de diferite ordine sunt egale. Acest lucru permite aducerea oricărei zone peste prima zonă, prin deplasarea cu un vector al reţelei reciproce a regiunilor corespunzătoare. Zona Brillouin este o celulă primitivă deoarece conţine un singur nod. Volumul acestei celule este egal cu volumul celulei elementare, care

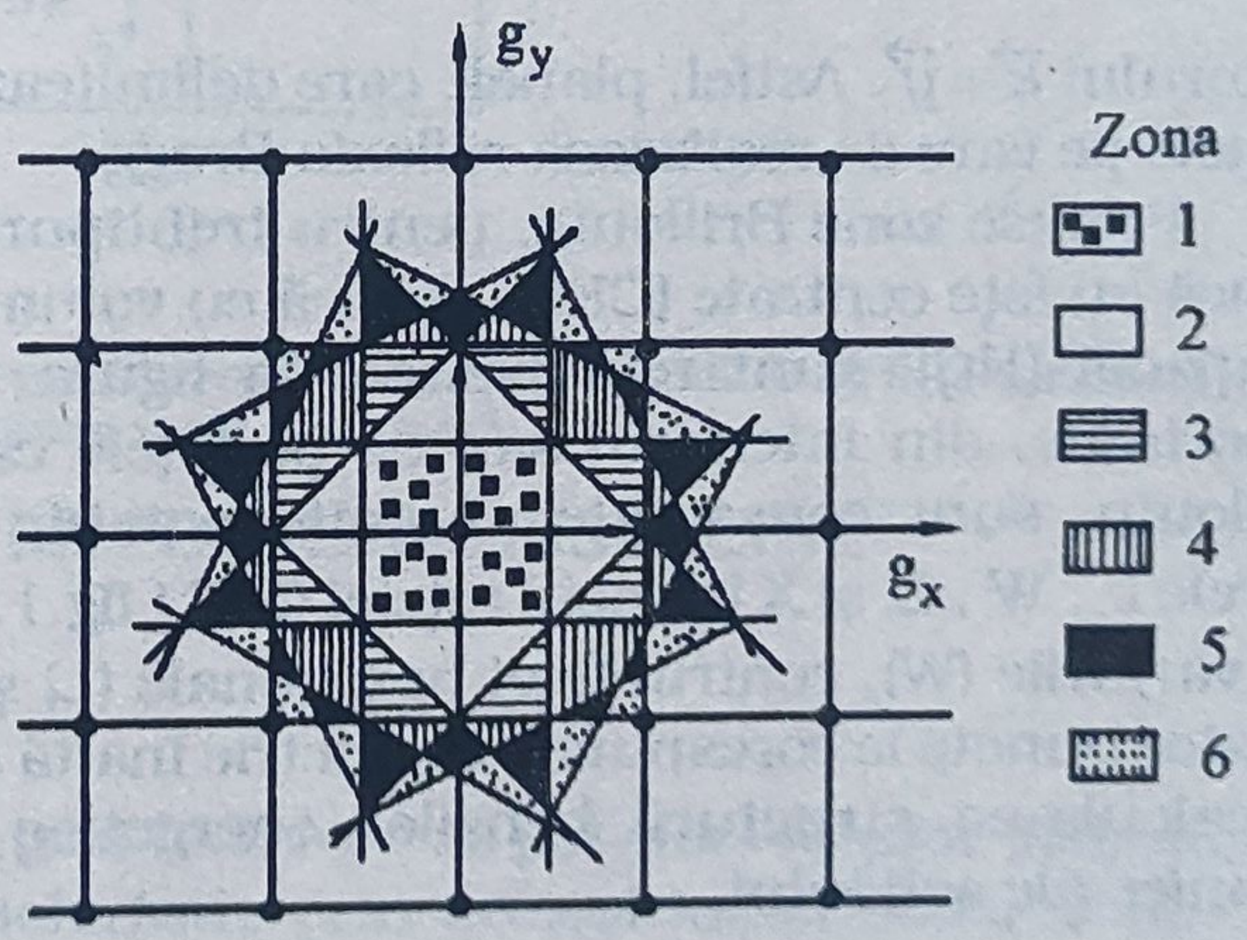


Fig. 1.17. Zonele Brillouin.

este definită prin vectorii fundamentali $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ şi $\vec{b}_3$.

Din modul cum este definită zona Brillouin rezultă că planele din spaţiul reciproc, care delimitează această zonă, satisfac ecuaţia,

$$\vec{k} \cdot \frac{\vec{g}}{2} = \left(\frac{\vec{g}}{2} \right)^2 , \qquad (1.6.1)$$

unde $\vec{g}$ este un vector al reţelei reciproce, ia r $\vec{k}$ este un vector care uneşte nodul ales ca origine cu un punct oarecare din planul median pe vectorul $\vec{g}$ (fig.1.18).

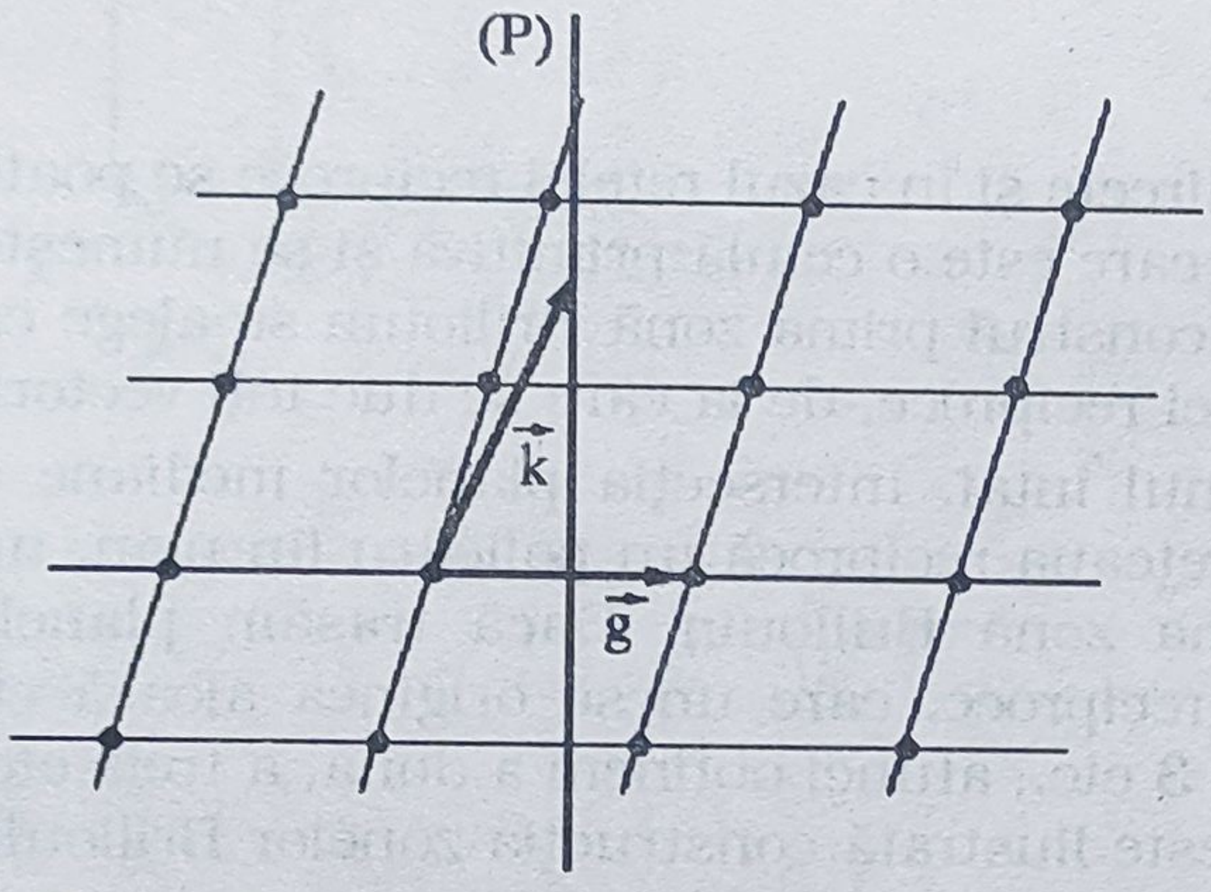


Fig. 1.18. Ilustrarea geometrică a ecuaţiei (1.6.1).

Ecuaţia (1.6.1) o vom găsi foarte des în problemele legate de propagarea undelor în structuri periodice. Se poate arăta că ea este echivalentă cu condiţia de difracţie Bragg (cunoscută sub forma $2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$). Un fascicul de raze X, care cade pe un cristal, va fi difractat dacă vectorul lui de undă, $\vec{k}$, are mărimea şi direcţia cerute de ecuaţia (1.6.1), iar fasciculul difractat se va găsi pe direcţia vectorului $\vec{k} + \vec{g}$. Astfel, planele care delimitează zona Brillouin reprezintă planele pe care se realizează reflexia Bragg.

Primele zone Brillouin, pentru trei tipuri de reţele spaţiale Bravais: cubică cu feţe centrate (CFC); cubică cu volum centrat (CVC); hexagonală compactă (HC), sunt reprezentate în figura 1.19. Pentru punctele mai importante, din interiorul sau de pe feţele care delimitează prima zonă Brillouin, sunt consacrate anumite notaţii. De exemplu, se utilizează literele Γ , W , L, şi X în cazul reţelei CFC (fig.1.19a), pentru a nota centrul (Γ), vârfurile (W), centrul feţei hexagonale (L) şi centrul feţei pătratice (X). Acestor puncte le corespunde o simetrie înaltă şi ele joacă un rol important în calcularea structurii benzilor energetice sau în studiul spectrelor fononice ale solidului.

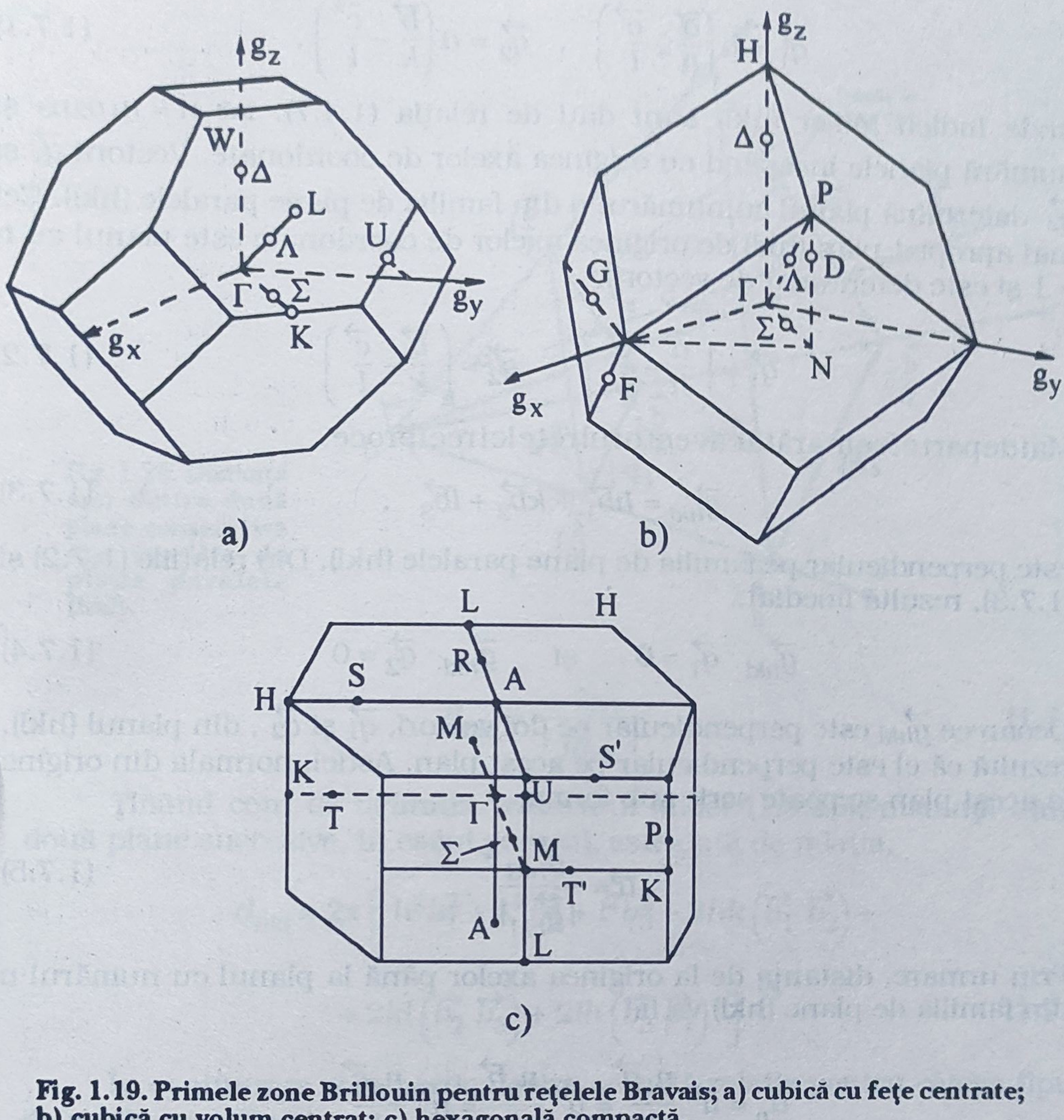


Fig. 1.19. Primele zone Brillouin pentru reţelele Bravais; a) cubică cu feţe centrate; b) cubică cu volum centrat; c) hexagonală compactă.

1.7. DISTANŢA DINTRE PLANELE CRISTALINE

Cu ajutorul vectorilor reţelei reciproce se pot calcula uşor distanţele dintre planele cristaline, caracterizate prin aceiaşi indici Miller (hkl). În acest scop să considerăm vectorii $\vec{q}_1$ şi $\vec{q}_2$ definiţi prin relaţiile (1.4.3) şi care mai pot fi scrişi sub forma,

$$\vec{q_1} = n\left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l}\right) \quad , \quad \vec{q_2} = n\left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l}\right) . \tag{1.7.1}$$

unde indicii Miller (hkl) sunt daţi de relaţia (1.4.7), iar $n = n_1 n_2 n_3$ şi numără planele începând cu originea axelor de coordonate. Vectorii $\vec{q_1}$ şi $\vec{q_2}$ determină planul cu numărul n din familia de plane paralele (hkl). Cel mai apropiat plan (hkl) de originea axelor de coordonate este planul cu n = 1 şi este determinat de vectorii,

$$\vec{q_1} = \left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l}\right) \; ; \; \vec{q_2} = \left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l}\right) \tag{1.7.2}$$

Maideparte,vomarătacăvectorulreţeleireciproce,

$$\vec{g}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad , \tag{1.7.3}$$

este perpendicular pe familia de plane paralele (hkl). Din relaţiile (1.7.2) şi (1.7.3), rezultă imediat,

$$\vec{g}_{hkl} \cdot \vec{q_1} = 0 \qquad şi \qquad \vec{g}_{hkl} \cdot \vec{q_2} = 0 \; . \tag{1.7.4}$$

Deoarece $\vec{g}_{hkl}$ este perpendicular pe doi vectori, $\vec{q_1}$ şi $\vec{q_2}$, din planul (hkl), rezultă că el este perpendicular pe acest plan. Astfel, normala din origine la acest plan se poate scrie sub forma,

$$\vec{u} = \frac{\vec{g}_{hkl}}{|\vec{g}_{hkl}|} \; . \tag{1.7.5}$$

Prin urmare, distanţa de la originea axelor până la planul cu numărul n din familia de plane (hkl) va fi,

$$d_n = \vec{u} \cdot \frac{n_1\vec{a}}{h} = \vec{u} \cdot \frac{n_2\vec{b}}{k} = \vec{u} \cdot \frac{n_3\vec{c}}{l} \; ,$$

şi, ţinând cont de relaţiile (1.7.5), (1.7.2) şi (1.5.3), obţinem,

$$d_n = n \cdot \frac{2\pi}{|\vec{g}_{hkl}|} \; . \tag{1.7.6}$$

Notând cu d_{hkl} distanţa dintre două plane consecutive (fig.1.20) din familia de plane paralele (hkl), din (1.7.6) se obţine,

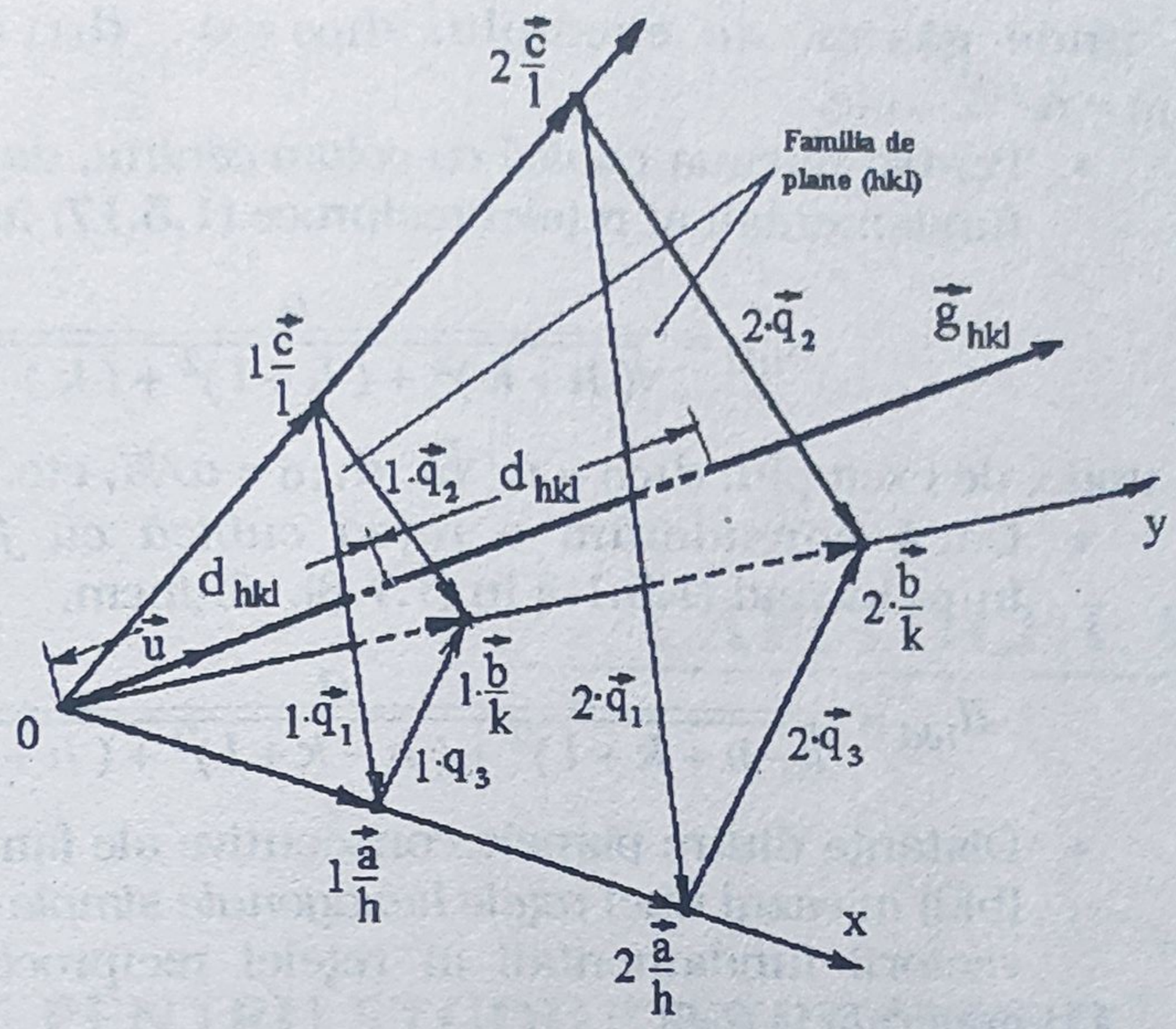


Fig. 1.20. Distanţa d_{hkl} dintre două plane consecutive din familia de plane paralele (hkl).

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{g}_{hkl}|} \,. \tag{1.7.7}$$

Ţinând cont de definiţia vectorului Miller (1.5.25), distanţa dintre două plane succesive, în cazul general, este dată de relaţia,

$$d_{hkl} = 2\pi \Big[h^2 b_1^2 + k^2 b_2^2 + l^2 b_3^2 + 2hk\left(\vec{b}_1\,\vec{b}_2\right) + 2kl\left(\vec{b}_2\,\vec{b}_3\right) + 2lh\left(\vec{b}_3\,\vec{b}_1\right) \Big]^{-1/2} \tag{1.7.8}$$

În continuare vom particulariza această relaţie pentru câteva tipuri de reţele cristaline.

În cazul reţelei *cubice simple*, ţinând cont de relaţia (1.5.13), unde a=b=c, iar

$$\vec{b}_1\vec{b}_2 = \vec{b}_2\vec{b}_3 = \vec{b}_3\vec{b}_1 = 0,$$

din (1.7.8) rezultă imediat,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{1.7.9}$$

de unde găsim, de exemplu, $d_{100} = a$, $d_{111} = a/\sqrt{3}$, $d_{200} = a/2$, $d_{110} = a/\sqrt{2}$, etc.

- Pentru reţeaua *cubică cu volum centrat*, dacă se introduc vectorii fundamentali ai reţelei reciproce (1.5.17) în (1.7.8) se obţine,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h+k)^2 + (h+l)^2 + (k+l)^2}} \qquad (1.7.10)$$

de unde, de exemplu, $d_{100} = a/\sqrt{2}$, $d_{110} = a/\sqrt{6}$, etc.

- Dacă considerăm o *reţea cubică cu feţe centrate*, atunci introducând (1.5.19) în (1.7.8), obţinem,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(-h+k+l)^2 + (h-k+l)^2 + (h+k-l)^2}} \qquad (1.7.11)$$

- Distanţa dintre planele consecutive ale familiei de plane paralele (hkl) în cazul unei *reţele hexagonale simple* se obţine introducând vectorii fundamentali ai reţelei reciproce (1.5.21) în formula generală (1.7.8),

$$d_{hkl} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 - hk + (3a^2/4c^2)\, l^2}} \qquad (1.7.12)$$

Astefel, din analiza prezentată mai sus, rezultă că fiecărei familii de plane paralele (hkl) din reţeaua cristalină îi corespunde un nod al reţelei reciproce cu vectorul de poziţie $\vec{g}_{hkl}$. Mai observăm, de asemenea, că planele cu indicii Miller mai mici au o densitate de noduri mai mare şi sunt mai depărtate unele de altele.

CAPITOLUL II

METODE PENTRU STUDIUL STRUCTURII CRISTALINE

Pentru investigarea structurii interne a cristalelor sunt utilizate trei grupe de metode:

a) *metode microscopice*, care cuprind microscopia metalografică, microscopia electronică şi microscopia prin efect tunel. Prin microscopia metalografică se pot determina fazele existente într-un corp solid, raportul cantitativ dintre faze şi se poate recunoaşte structura şi textura solidului respectiv. Microscopia electronică cât şi microscopia prin tunelare permit investigarea structurii cristaline la scară atomică;

b) *metode radiospectroscopice* (rezonanţa electronică de spin-RES, rezonanţa magnetică nucleară-RMN, rezonanţa feromagnetică-RFM) care oferă mai multe date asupra structurii interne a solidelor şi asupra unor mărimi caracteristice acestor structuri. Aceste metode se bazează pe proprietăţile intrinseci ale electronului, nucleului şi a altor particule, caracterizate prin masă, sarcină electrică, moment magnetic şi moment mecanic. Aceste particule interacţionează cu câmpurile externe (magnetice, electrice) şi astfel au loc fenomene de absorbţie a energiei şi, cunoscând natura interacţiunilor, putem obţine o serie de informaţii utile în legătură cu natura şi caracteristicile forţelor de legătură interatomice sau referitor la structura solidelor;

c) *metode difractometrice* (difracţia razelor X, a electronilor şi a neutronilor), care pot furniza informaţii asupra structurii interne a cristalelor cât şi asupra unor mărimi caracteristice acestor structuri.

In acest capitol vom arăta cum prin utilizarea fenomenului de difracţie în cristal se pot determina structura şi dimensiunile celulei elementare sau poziţiile nucleelor şi distribuţiile electronilor în interiorul celulei.

2.1. DIFRACŢIA RADIAŢIILOR X PE CRISTALE

Energia unui foton de raze X este legată de lungimea de undă λ prin relaţia,

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} .$$

Dacă înlocuim valorile constantelor ($h=6{,}626\cdot10^{-34} J\cdot s$, $c = 3\cdot10^{8}\ m/s$) şi exprimăm energia în KeV, iar lungimea de undă în **Å, atunci,**

$$\lambda\ (\text{Å}) = \frac{12{,}4}{E(KeV)} . \qquad (2.1.1)$$

Din această relaţie putem observa că pentru studiul cristalelor sunt necesare energii ale fotonilor de ordinul a 10-50 KeV. Razele X sunt generate fie prin frânarea electronilor în ţinte de metal, fie prin excitarea inelastivă a electronilor de pe nivelele adânci ale atomilor ţintei. Primul proces dă un spectru continuu şi larg. Al doilea, însă, dă linii înguste. De exemplu, radiaţia generată de o ţintă de cupru, care este bombardată cu electroni, are o linie intensă (linia K_{α_1}) cu lungimea de undă $\lambda_{K\alpha_1} = 1{,}541$**Å**, iar o ţintă de molibden are linia sa K_{α_1} cu lungimea de undă $\lambda_{K\alpha_1} = 0{,}709$**Å**.

Dacă un atom este expus radiaţiei electromagnetice, atunci electronii lui pot împrăştia elastic (parţial sau total) radiaţia incidentă. Pentru lungimi de undă ale radiaţiei din domeniul optic, de ordinul a 5000**Å**, suprapunerea undelor împrăştiate elastic de către atomii individuali din cristal duce la refracţia optică obişnuită. Dacă însă lungimea de undă a radiaţiei incidente este comparabilă cu constanta reţelei cristaline, sau

mai mică decât aceasta, atunci putem găsi unul sau mai multe fascicule difractate în direcţii cu totul diferite în raport cu direcţia de incidenţă.

W. L. Bragg a dat o explicaţie simplă pentru unghiurile observate în cazul fasciculelor difractate pe un cristal, dar care este convingătoare numai din cauză că reproduce rezultatele obţinute de Laue. Radiaţiile X împrăştiate de către atomii reţelei cristaline interferă şi din figurile de interferenţă obţinute trebuie să se determine forma şi dimensiunile celulei elementare, precum şi coordonatele atomilor. În acest scop este necesară o relaţie între parametrii de interferenţă a radiaţiilor X împrăştiate de către atomii reţelei şi distribuţia spaţială a acestora.

Să presupunem că pe suprafaţa unui cristal cade un fascicul de raze X, monocromatic, cu lungimea de undă λ. Fiecare atom din cristal se va comporta ca o sursă pentru unda împrăştiată, care va avea o amplitudine mult mai slabă decât a undei incidente. Toate undele coerente, care pleacă de la astfel de surse, pot suferi fenomenul de interferenţă. Unda, difractată într-o anumită direcţie, este rezultatul compunerii undelor care au fost împrăştiate de toţi atomii cristalului. Dacă toate undele elementare sunt în fază într-un anumit plan (frontal), perpendicular pe direcţia de propagare, atunci amplitudinile lor se sumează şi intensitatea undei difractate va fi mai mare (are loc fenomenul de interferenţă constructivă). Astfel, cristalul în urma interacţiunii cu fasciculul de raze X va determina apariţia unor raze difractate, pe anumite direcţii, care sunt riguros determinate de însăşi structura cristalului.

În scopul de a găsi o relaţie între parametrii de interferenţă a radiaţiilor X împrăştiate de către atomii reţelei cristaline şi distribuţia spaţială a acestora W. L. Bragg face următoarele ipoteze:

- cristalul are o structură ideală (nu conţine defecte structurale şi sunt neglijate oscilaţiile termice ale reţelei cristaline);
- planele reticulare, paralele şi echidistante, produc o împrăştiere perfect elastică a razelor X;
- fasciculul incident este format din radiaţii X monocromatice şi paralele;
- între razele incidente şi cele împrăştiate nu au loc interacţiuni.

Aceste ipoteze sunt motivate, în parte, prin mecanismul de împrăştiere în care sub acţiunea undelor electromagnetice electronii atomilor din reţea suferă acceleraţii şi ca urmare ei emit radiaţii cu aceeaşi frecvenţă ca şi a undei incidente.

Trebuie să subliniem deosebirea esenţială dintre fenomenul de difracţie a luminii care cade pe o reţea plană de difracţie şi difracţia razelor X care are loc în reţeaua tridimensională a cristalului. În primul caz unghiul de incidenţă nu este egal cu unghiul sub care iese raza difractată.

În optică se stabileşte o relaţie între aceste două unghiuri, lungimea de undă λ a razei de lumină şi distanţa dintre două fante ale reţelei de difracţie.

În cazul razelor X, Bragg presupune că acestea sunt reflectate de familiile de plane paralele din cristal. Din aceste motive condiţia de reflexie optimă după Bragg este dată de legătura dintre unghiul de incidenţă, lungimea de undă a radiaţiilor X şi distanţa dintre două plane din familia de plane paralele.

Pentru a deduce formula lui Bragg să considerăm două plane reticulare ca în figura 2.1. Ce trebuie să înţelegem prin familie de plane reflectătoare ? Oricare familie de plane paralele determină fenomenul de reflexie, cu condiţia ca fiecare plan să treacă prin cel puţin trei noduri

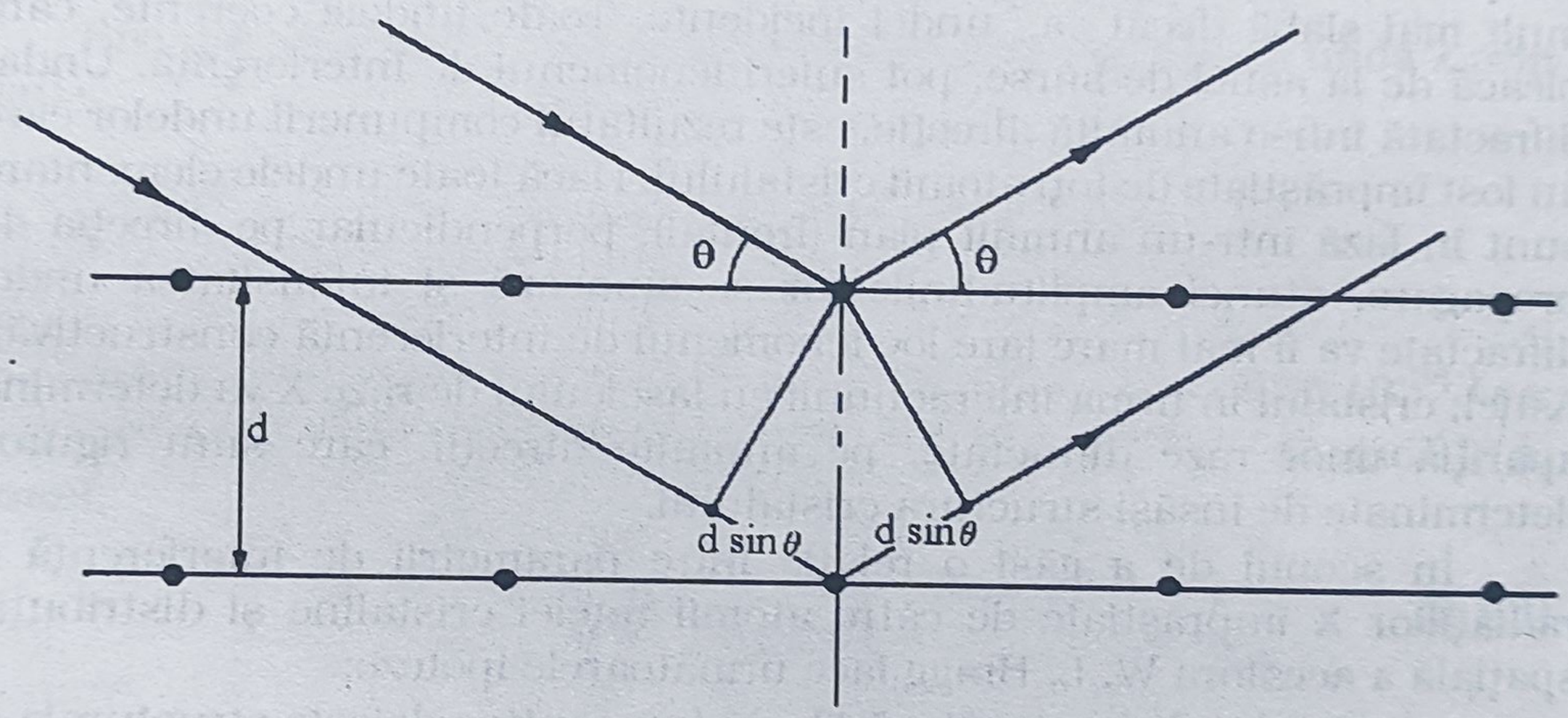


Fig.2.1 Reprezentarea schematică a două plane reticulare şi fasciculele de raze X reflectate de acestea.

necoliniare. Aceste plane nu au nimic comun cu planele care limitează un anumit cristal, deoarece atât razele X cât şi neutronii sunt foarte puţin absorbite (văd tot!).

Aşa cum se poate observa din figura 2.1, diferenţa de drum dintre razele reflectate de două plane consecutive este,

$$\Delta = 2d \cdot \sin\theta \ ,$$

şi, ţinând cont de faptul că interferenţa constructivă a radiaţiilor X împrăştiate are loc pentru,

$$\Delta = n \cdot \lambda \ , \qquad n = 0, 1, 2, 3, \ldots \ ,$$

rezultă că,

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad . \tag{2.1.2}$$

Această ecuaţie reprezintă *legea lui Bragg* în cazul difracţiei radiaţiilor X. Această lege este o consecinţă a periodicităţii reţelei cristaline şi este valabilă numai pentru $\lambda \leq 2d$. Astfel se explică de ce nu poate fi folosită lumina vizibilă a cărei lungime de undă $\lambda \approx 4 \cdot 10^3$ Å în timp ce distanţa interplanară este de ordinul constantei reţelei cristaline şi are o valoare de ordinul a $3 \div 4$ Å.

2.2. ECUAŢIILE LUI LAUE

Legea lui Bragg determină, prin unghiul θ, direcţiile după care se obţin maximele de interferenţă pentru cazul planelor reticulare paralele şi pentru un anumit λ. Laue a stabilit condiţiile de difracţie pentru reţeaua tridimensională plecând direct de la analiza fenomenului de interferenţă sau de la expresia amplitudinii undei împrăştiate. Astfel, dacă ne interesează intensitatea radiaţiei X, împrăştiate de electronii care au o anumită distribuţie spaţială în interiorul fiecărei celule elementare a cristalului, trebuie să efectuăm o analiză mai profundă. Cel mai simplu procedeu constă în a suma toate contribuţiile undelor împrăştiate de fiecare element de volum al cristalului. O altă metodă de analiză constă în căutarea soluţiilor ecuaţiei undelor electromagnetice într-un mediu cu o constantă dielectrică ce este o funcţie de poziţia din cristal. În formularea lui Laue problema constă în a găsi direcţia undelor ce părăsesc cristalul dacă se cunoaşte direcţia undei incidente şi vectorii fundamentali $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$ ai reţelei cristaline (fig.2.2).

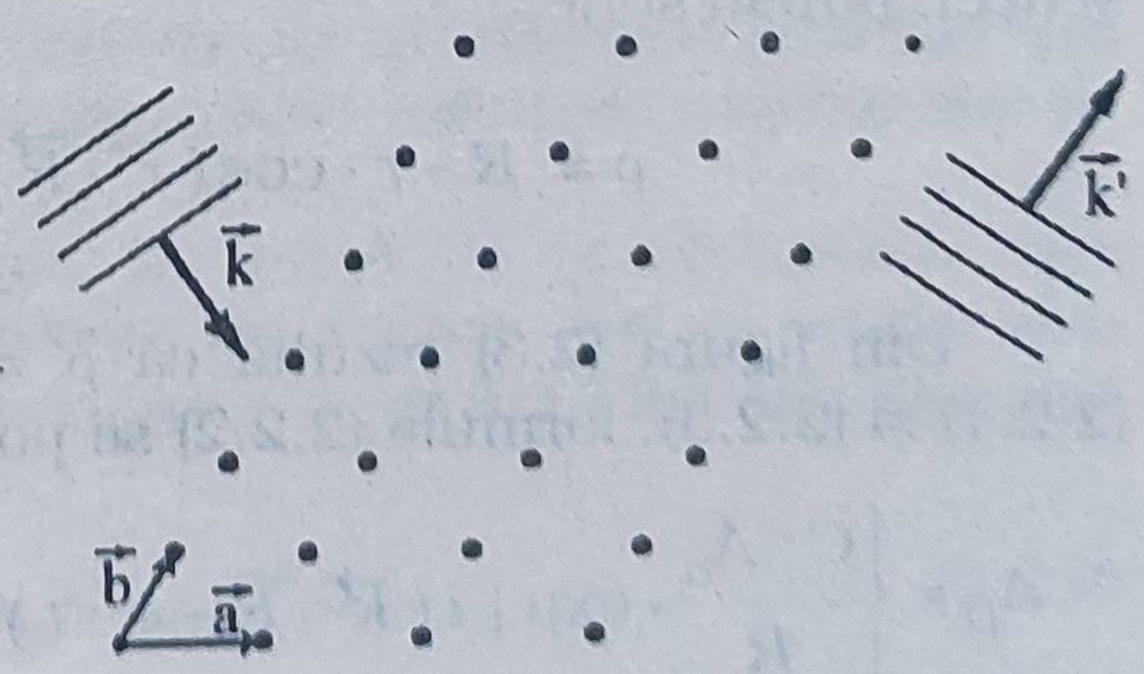


Fig.2.2. Unda incidentă are vectorul de undă $\vec{k}$, iar cea difractată are vectorul de undă $\vec{k}'$.

Să calculăm, mai întâi, amplitudinea unei unde care a suferit fenomenul de împrăştiere pe un singur centru. Vom nota cu P centrul de împrăştiere şi cu D punctul unde se afla detectorul. Aceste puncte sunt determinate prin vectorii de poziţie $\vec{r}$ şi $\vec{R}$, într-un sistem de axe X, Y, Z, ales în interiorul cristalului şi orientat pe direcţiile vectorilor fundamentali (fig.2.3). Dacă unda incidentă este caracterizată prin vectorul de undă $\vec{k}$, frecvenţa unghiulară ω şi amplitudinea A_P , în punctul de împrăştiere, atunci,

$$A_P = A_o \cdot \exp\left[-i\,(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \right], \qquad (2.2.1)$$

iar în punctul de detecţie amplitudinea ei va fi,

$$A_D = C \cdot \frac{A_P}{\rho} \cdot \exp\left[i\,(\vec{k}' \cdot \vec{\rho}) \right], \qquad (2.2.2)$$

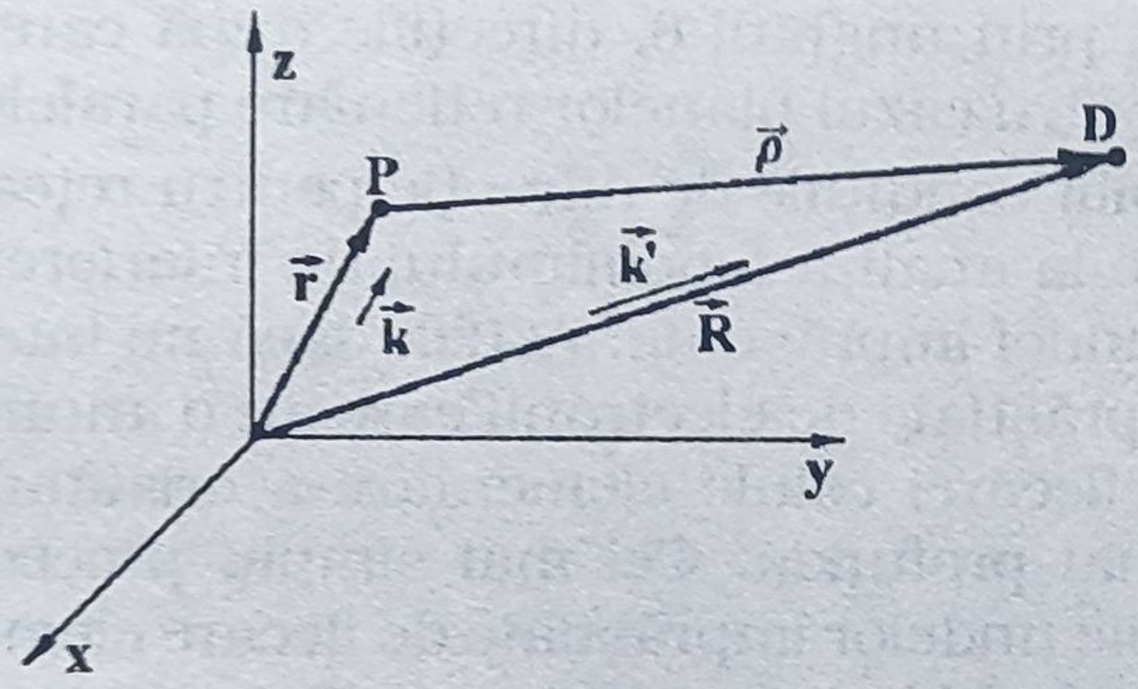


Fig.2.3.Împrăştierea undei plane pe centrul P şi detecţia undei împrăştiate în punctul D.

Amplitudinea undei împrăştiate este proporţională cu amplitudinea undei incidente (s-a presupus un cristal mic, astfel încât să putem neglija, într-o primă aproximaţie, atenuarea undei incidente în cristal) în punctul $\vec{r}$, iar C este o constantă de proporţionalitate în care sunt cuprinse caracteristicile centrului de împrăştiere (constanta C se mai numeşte şi factor de împrăştiere). Factorul $1/\rho$ din (2.2.2) este introdus pentru a satisface conservarea fluxului de energie a radiaţiei împrăştiate.

Dacă R » r, atunci vectorii $\vec{\rho}$ şi $\vec{R}$ sunt aproximativ paraleli şi egali şi deci, putem scrie,

$$\rho \approx R - r \cdot \cos(\vec{r} \cdot \vec{R}) = R - \frac{\vec{k}' \cdot \vec{r}}{\vec{k}} \approx R\,. \qquad (2.2.3)$$

Din figura (2.3) rezultă că $\vec{\rho} = \vec{R} - \vec{r}$ şi, ţinând cont de relaţiile (2.2.1) şi (2.2.3), formula (2.2.2) se poate scrie sub forma,

$$A_D = \left\{ \frac{C \cdot A_o}{R} \cdot \exp\left| i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega \cdot t) \right| \right\} \cdot \exp\left[-i \vec{r} \cdot (\vec{k}' - \vec{k}) \right]. \qquad (2.2.4)$$

Mărimea,

$$\Delta\vec{K} = \vec{K}' - \vec{K} \ . \qquad (2.2.5)$$

reprezintă variaţia vectorului de undă la împrăştierea razelor X şi joacă un rol important în teorie.

Dacă centrul de împrăştiere se află în nodul $\vec{r}_n$, definit de vectorul de poziţie,

$$\vec{r}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \ ,$$

atunci relaţia (2.2.4) se poate scrie astfel,

$$A_D = \left\{\frac{C\cdot A_o}{R}\cdot \exp\left[\, i\cdot(\vec{K}\cdot\vec{R} - \omega\, t)\,\right]\right\}\cdot \exp\left[-i(\vec{r}_n\cdot\Delta\vec{K})\,\right]. \qquad (2.2.5)$$

Amplitudinea tuturor razelor împrăştiate într-o direcţie dată, de către o reţea de atomi punctiformi, se va obţine prin sumarea tuturor undelor remise de către toţi centrii de împrăştiere, adică,

$$A_{tot} = \sum_{n_1,n_2,n_3} A_D(\vec{r}_n) =$$

$$= \frac{CA_o}{R}\cdot \exp\left[i(\vec{K}'\cdot\vec{R} - \omega t)\right]\cdot \sum_{n_1,n_2,n_3} \exp\left[-i\cdot(\vec{r}_n\cdot\Delta\vec{K})\,\right]. \qquad (2.2.6)$$

Cantitatea cea mai interesantă din această relaţie este suma factorilor de fază,

$$a = \sum_{n_1,n_2,n_3} \exp\left[-i(\vec{r}_n\cdot\Delta\vec{K})\right], \qquad (2.2.7)$$

deoarece această sumă determină direcţiile de împrăştiere permise, aşa cum se va vedea în continuare. Mărimea a se numeşte *amplitudine de împrăştiere*.

Să considerăm un cristal finit, în formă de paralelipiped, care conţine N^3 celule elementare (primitive), iar fiecare nod al reţelei este format din centri de împrăştiere punctiformi a căror poziţie este descrisă de vectorul,

$$\vec{r}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \ , \qquad (2.2.8)$$

unde n_1, n_2 şi n_3 sunt numere întregi ce pot lua valori cuprinse între 0 şi (N-1). Introducând (2.2.8) în (2.2.7) obţinem,

$$a = \sum_{n_1,n_2,n_3} \exp\left[- i (n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}) \cdot \Delta\vec{k} \right] . \qquad (2.2.9)$$

Se poate observa uşor că suma (2.2.9.) este maximă când,

$$\vec{r_n} \cdot \Delta\vec{k} = (n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}) \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi \cdot (\textit{număr întreg}) . \qquad (2.2.10)$$

pentru toate nodurile $\vec{r_n}$ ale reţelei, deoarece în aceste condiţii fiecare termen de forma,

$$\exp (- i \vec{r_n} \cdot \Delta\vec{k}) ,$$

este egal cu unitatea. Când $\Delta\vec{k}$ satisface relaţia (2.2.10), amplitudinea de împrăştiere pentru un cristal cu N^3 noduri de reţea va fi,

$$a_{max} = N^3 . \qquad (2.2.11)$$

Dacă vectorul de împrăştiere $\Delta\vec{k} = \vec{k'} - \vec{k}$ se abate puţin de la valoarea care satisface relaţia (2.2.10), atunci valoarea sumei (2.2.9) se reduce considerabil.

Vectorul de împrăştiere satisface condiţia de difracţie (2.2.10) dacă următoarele trei ecuaţii sunt satisfăcute simultan pentru valori întregi ale numerelor h,k,l,

$$\vec{a} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi h ; \quad \vec{b} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi k ; \quad \vec{c} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi l . \qquad (2.2.12)$$

Aceste ecuaţii sunt cunoscute sub numele de *ecuaţiile lui Max von Laue* pentru maximele de difracţie. Ele pot fi rezolvate în funcţie de vectorul de $\Delta\vec{k}$.

Soluţia ecuaţiilor lui Laue este deosebit de simplă dacă axele cristalografice $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$ sunt ortogonale, iar $a = b = c$. În acest caz se obţine imediat,

$$\Delta\vec{k} = \frac{2\pi}{a} \cdot (h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z}) , \qquad (2.2.13)$$

unde, $\hat{x} = \vec{a}/a$, $\hat{y} = \vec{b}/b$, şi $\hat{z} = \vec{c}/c$ sunt versorii axelor cristalografice, iar h, k, l sunt numere întregi.

Pentru a găsi soluţia generală a ecuaţiilor lui Laue este necesar să descompunem vectorul de împrăştiere $\Delta\vec{k}$,după trei vectori necoplanari $\vec{b_1}$, $\vec{b_2}$ şi $\vec{b_3}$ şi care urmează să-i determinăm. Astfel, putem scrie,

$$\Delta\vec{K} = h\vec{b_1} + k\vec{b_2} + l\vec{b_3} \ , \qquad (2.2.14)$$

unde h, k şi l sunt numerele întregi din ecuaţiile lui Laue (2.2.12). Înlocuind (2.2.14) în (2.2.12) se observă că (2.2.14) este o soluţie a ecuaţiilor (2.2.12) dacă sunt satisfăcute relaţiile,

$$\begin{array}{lll} \vec{b_1}\cdot\vec{a}=2\pi, & \vec{b_2}\cdot\vec{a}=0, & \vec{b_3}\cdot\vec{b}=0 \\ \vec{b_1}\cdot\vec{b}=0, & \vec{b_2}\cdot\vec{b}=2\pi, & \vec{b_3}\cdot\vec{b}=0 \\ \vec{b_1}\cdot\vec{c}=0, & \vec{b_2}\cdot\vec{c}=0, & \vec{b_3}\cdot\vec{c}=2\pi \end{array} \qquad (2.2.15)$$

Din prima coloană a relaţiilor (2.2.15) se observă că vectorul $\vec{b_1}$ trebuie să fie perpendicular pe $\vec{b}$ şi $\vec{c}$, iar un vector perpendicular pe $\vec{b}$ şi $\vec{c}$ este dat tocmai de produsul vectorial $\vec{b}$ x $\vec{c}$. Pentru a construi vectorul $\vec{b_1}$ trebuie să normăm produsul $(\vec{b}x\vec{c})$ astfel încât ecuaţia $\vec{b}\cdot\vec{a}=2\pi$ să fie satisfăcută. În aceste condiţii se obţine imediat,

$$\vec{b_1} = 2\pi\cdot\frac{\vec{b}x\vec{c}}{\vec{a}(\vec{b}x\vec{c})}\ ;\ \vec{b_2} = 2\pi\cdot\frac{\vec{c}x\vec{a}}{\vec{b}(\vec{c}x\vec{a})}\ ;\ \vec{b_3} = 2\pi\cdot\frac{\vec{a}x\vec{b}}{\vec{c}(\vec{a}x\vec{b})}\ . \qquad (2.2.16)$$

Comparând relaţiile (2.2.16) cu relaţiile (1.4.6) din capitolul I observăm că vectorii determinaţi de noi sunt tocmai *vectorii fundamentali ai reţelei reciproce* pentru reţeaua cristalină definită de vectorii fundamentali $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$. Ţinând cont de faptul că numerele h, k, şi l din (2.2.15) sunt numere întregi rezultă că vectorul de împrăştiere, $\Delta\vec{K}$, este un vector al reţelei reciproce, adică,

$$\Delta\vec{K} = \vec{g} \ . \qquad (2.2.17)$$

Această relaţie, la fel ca şi relaţiile (4.2.12), exprimă aceleaşi condiţii de difracţie a radiaţiilor X pe nodurile reţelei cristaline. Relaţia (2.2.17) exprimă, în acelaşi timp, şi legea de conservare a impulsului fotonului de radiaţii X ($\vec{p} = \hbar\vec{k}$), în cristal. Într-adevăr, acest lucru rezultă imediat dacă se scrie relaţia (2.2.17) sub forma,

$$\hbar\vec{k'} = \hbar\vec{k} + \hbar\vec{g} \ . \qquad (2.2.18)$$

Fasciculul difractat trebuie să satisfacă două condiţii. Prima se referă la frecvenţa ciclică iar a doua la vectorul de undă a radiaţiei

incidente difractate. Combinând cele două condiţii, obţinem o construcţie geometrică foarte utilă pentru ecuaţia de difracţie. Dacă notăm prin $\vec{k}$ şi ω, vectorul de undă şi respectiv, frecvenţa radiaţiei incidente şi prin $\vec{k}'$ şi ω', mărimile corespunzatoare pentru fasciculul difractat, atunci împrăştierea este elastică dacă energia radiaţiilor X se conservă, adică,

$$\hbar\,\omega' = \hbar\,\omega \quad . \tag{2.2.19}$$

Utilizând relaţiile de dispersie pentru undele electromagnetice în vid, $\omega' = c\,k'$ şi $\omega = c\,k$ şi, ţinând cont de relaţia (2.2.19), rezultă,

$$k' = k \quad , \tag{2.2.20}$$

Din condiţia de difracţie (2.2.17) rezultă imediat,

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g} \, , \tag{2.2.21}$$

şi ridicând la pătrat ambii membri ai acestei relaţii obţinem,

$$\vec{k}'^{\,2} = (\,\vec{k} + \vec{g}\,)^{\,2} = \vec{k}^{\,2} + 2\vec{k}\cdot\vec{g} + \vec{g}^{\,2} \quad , \tag{2.2.22}$$

şi, ţinând cont de (2.2.20), obţinem,

$$2\vec{k}\cdot\vec{g} + \vec{g}^{\,2} = 0 \quad . \tag{2.2.23}$$

Această relaţie noi o vom întâlni foarte des în problemele propagării undelor în reţelele periodice şi se poate arăta că este echivalentă cu ecuaţia lui Bragg (2.1.2).

Poziţiile maximelor de interferenţă se pot uşor determina cu ajutorul unei construcţii geometrice simple, sugerată de Ewald pe baza ecuaţiei (2.2.23). În acest scop, pe o reţea triclinică dată, se construieşte reţeaua reciprocă, definită de vectorii fundamentali $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ şi $\vec{b}_3$. Se presupune cunoscută direcţia de incidenţă a razelor X (direcţia vectorului de undă $\vec{k}$), care au lungimea de undă λ . Dintr-un nod arbitrar 0 al reţelei reciproce se trasează vectorul de undă $(-\vec{k})$ $(|\vec{k}| = 2\pi/\lambda)$, care se termină într-un punct *M* din interiorul reţelei. Vectorul $(+\vec{k})$ are direcţia de la *M* spre 0. În punctul M, ca centru, se trasează o sferă a cărei rază este egală cu $(|\vec{k}| = 2\pi/\lambda)$. Sfera astfel obţinută se numeşte *sfera lui Ewald*. În planul determinat de vectorii $\vec{b}_1$ şi $\vec{b}_2$ ai reţelei reciproce această construcţie este prezentată în figura 2.4. Fasciculul difractat se va forma dacă această sferă intersectează oricare alt nod din reţeaua reciprocă. Să presupunem că nodul G se află pe sferă. Acest nod este legat de capătul lui $\vec{k}$ printr-un

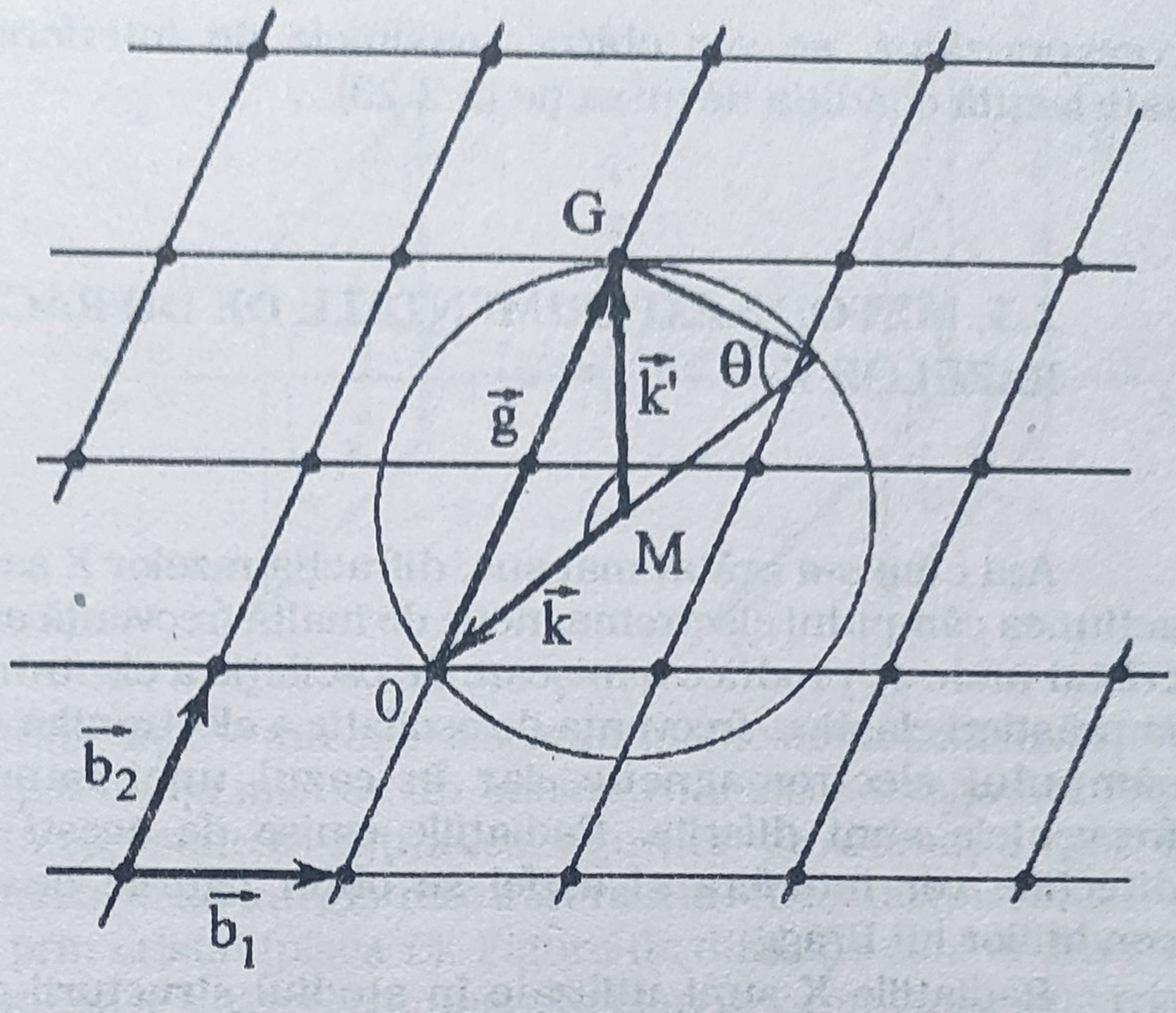


Fig.2.4. Construirea sferei lui Ewald.

vector $\vec{g}$ al reţelei reciproce. Fasciculul de raze X difractat va fi în direcţia vectorului $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g}$. Din această construcţie a lui Ewald rezultă următoarele:

- dacă $\vec{g} = 0$, atunci direcţia de incidenţă ($\vec{k}$) coincide cu direcţia de observare a difracţiei ($\vec{k}'$);
- în cazul radiaţiei X monocromatice cristalele dau puţine maxime de difracţie (sau pot chiar lipsi) dacă sfera Ewald nu trece printr-un nod al reţelei reciproce;

Dacă direcţia vectorului de unda $\vec{k}$ coincide cu o direcţie preferenţială a axelor cristalografice atunci imaginea figurii de difracţie va reflecta simetria cristalului care a suferit fenomenul de difracţie. Această observaţie este foarte utilă în analiza structurală sau pentru determinarea orientării cristalelor.

În experienţele de difracţie cu raze X se variază fie lungimea de undă a fasciculului incident (metoda lui Laue) fie orientarea cristalului în raport cu direcţia fasciculului incident (metoda cristalului rotitor, metoda Debye-Scherrer-Hull). În ambele cazuri se pot obţine un număr suficient de mare de maxime de difracţie. În primul caz raza sferei lui Ewald este variată continuu, iar în al doilea caz reţeaua reciprocă este rotită în jurul punctului O de pe sfera Ewald. Astfel, în ambele cazuri un număr suficient de mare din nodurile reţelei reciproce se vor afla pe sfera Ewald şi

corespunzător, se vor obţine maximele de interferenţă întrucât este satisfacută condiţia de difracţie (2.2.23).

2.3. METODE EXPERIMENTALE DE DIFRACŢIE A RAZELOR X

Aşa cum s-a arătat mai sus, difracţia razelor X se poate explica prin acţiunea câmpului electromagnetic de înaltă frecvenţă asupra atomilor din cristal unde se produce o mişcare de oscilaţie a electronilor. În cazul unei împrăştieri elastice, frecvenţa de oscilaţie a electronilor este egală cu cea a câmpului electromagnetic, iar în cazul unei împrăştieri inelastice frecvenţele sunt diferite. Radiaţiile emise de aceşti electroni în toate direcţiile vor interfera şi astfel se obţin figurile de difracţie, conform condiţiilor lui Bragg.

Radiaţiile X sunt utilizate în studiul structurii cristaline prin trei metode principale:

- metoda Laue;
- metoda cristalului rotitor;
- metoda pulberilor cristaline.

Legea lui Bragg cere ca unghiul de difracţie θ şi lungimea de undă, λ, a radiaţiei incidente să fie corelate. Razele X de o anumită lungime de undă, λ, care cad pe suprafaţa unui cristal tridimensional sub un unghi de incidenţă arbitrar, nu vor fi, în general, difractate. Pentru a satisface legea lui Bragg este necesar să variem fie lungimea de undă, fie unghiul de incidenţă. Acest lucru se poate realiza experimental asigurând o variaţie continuă fie a lungimilor de unda λ, fie a unghiului de incidenţă θ.

Instalaţiile standard de difracţie, care sunt utilizate în analiza structurală a cristalelor, sunt prevăzute cu dispozitive mecanice pentru a realiza acest lucru. În cercetările curente sunt folosite cele trei metode, care au fost amintite mai sus, şi asupra cărora ne vom opri în continuare.

2.3.1. METODA LAUE

Metoda lui Laue este ilustrată în figura 2.5. În acest scop se utilizează o sursă de radiaţii X cu spectru continuu, având lungimea de unda cuprinsă între 0,2 şi 2Å. Cristalul a cărui structură dorim să o studiem se fixează pe un suport goniometric pentru a putea obţine diferite

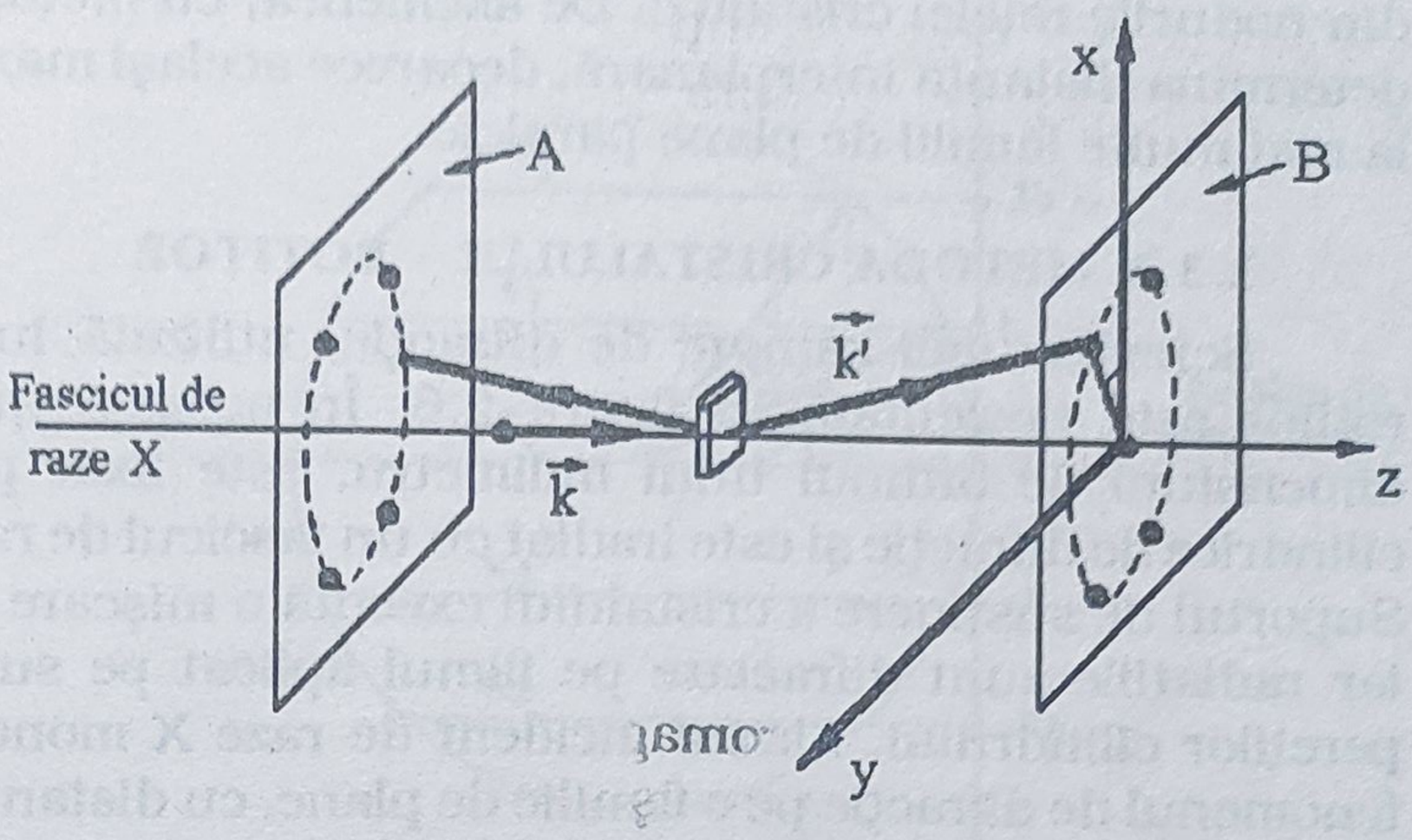


Fig. 2.5. Reprezentarea schematică a metodei lui Laue.

orientări ale cristalului faţă de direcţia fasciculului incident. Dimensiunile cristalului utilizat pot fi mai mici de un milimetru. Plăcile fotografice *A* şi *B*, care sunt utilizate pentru obţinerea figurilor de difracţie, pot fi poziţionate în aşa fel încât să înregistreze atât razele reflectate (placa *A*) cât şi razele care trec prin cristal (placa *B*). Figura de difracţie constă dintr-o serie de puncte luminoase a căror dispunere în plan va caracteriza simetria cristalului. Fiecare familie de plane paralele şi echidistante, care reflectă radiaţia incidentă, va reflecta din fasciculul incident de raze X o lungime de undă care satisface ecuaţia lui Bragg,

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \ .$$

De exemplu, dacă cristalul care se studiază are o structură cristalină cubică şi este orientat în aşa fel încât diagonala spaţială, adică direcţia [111], este paralelă cu fasciculul incident, atunci simetria punctelor de pe placa fotografică va pune în evidenţă o axă de simetrie de ordinul 3. Dacă figura de difracţie prezintă o axă de simetrie de ordinul 6, cristalul este hexagonal, dacă axa de simetrie este de ordinul 4, atunci cristalul este tetragonal, iar dacă pe lângă axa de ordinul 4 mai are şi o axă de ordinul 3, atunci cristalul este cu simetrie cubică. Figurile de difracţie, obţinute prin metoda lui Laue, sunt folosite pe larg în experienţele din fizica solidului pentru orientarea cristalelor ce urmează a fi studiate.

Practic metoda lui Laue nu este folosită pentru determinarea structurii cristaline. Datorită intervalului larg de lungimi de undă ale radiaţiei incidente este posibil ca mai multe lungimi de undă să fie reflectate, în ordine diferite, pe un acelaşi plan, astfel că reflexiile de ordine diferite pot să se suprapună în acelaşi punct. Din aceste motive, nu se poate determina intensitatea radiaţiei reflectate şi deci şi structura bazei

din nodurile reţelei cristaline. De asemenea, cu metoda Laue nu se poate determina distanţa interplanară, deoarece acelaşi maxim poate proveni de la mai multe familii de plane paralele.

2.3.2. METODA CRISTALULUI ROTITOR

Schema unei camere de difracţie, utilizată în metoda cristalului rotitor este prezentată în figura 2.6. În această metodă, cristalul, cu dimensiuni de ordinul unui milimetru, este fixat pe axa unei camere cilindrice de difracţie şi este iradiat cu un fascicul de raze X monocromatic. Suportul de susţinere a cristalului execută o mişcare de rotaţie uniformă, iar radiaţiile sunt difractate pe filmul aplicat pe suprafaţa interioară a pereţilor cilindrului. Fluxul incident de raze X monocromatice va suferi fenomenul de difracţie pe o familie de plane, cu distanţa interplanară d, de fiecare dată când în cursul rotirii cristalului este satisfăcută relaţia lui Bragg. În particular, fasciculele provenite de la toate planele paralele cu axa de rotaţie verticală, se vor găsi în plan orizontal. Planele cu altă orientare vor reflecta fasciculul deasupra şi dedesubtul planului orizontal (fig.2.6a şi 2.6b).

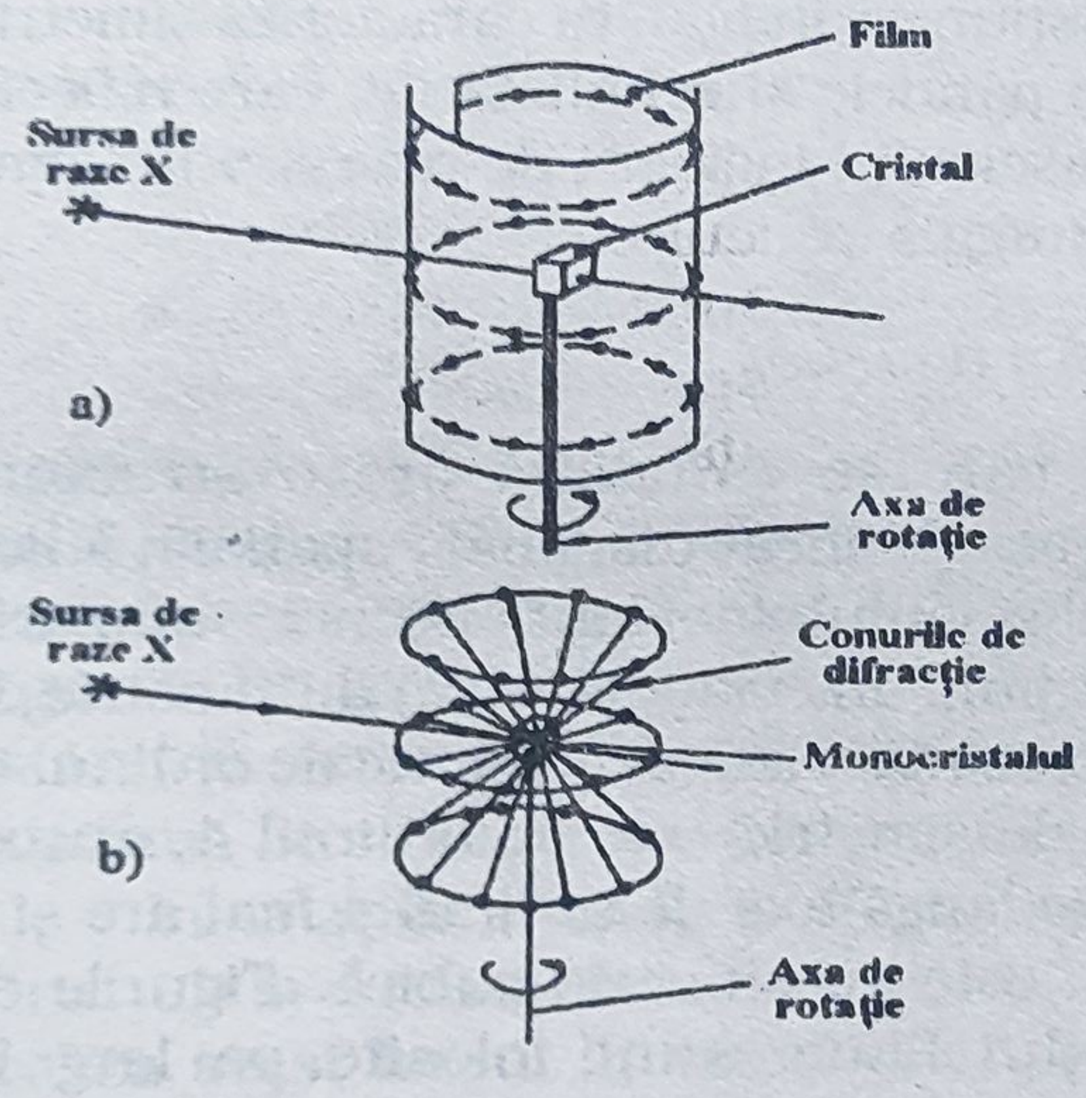


Fig. 2.6. Schema de principiu a metodei cristalului rotitor (a) şi conurile de difracţie (b).

Dacă axa de rotaţie a cristalului este orientată arbitrar, în raport cu reţeaua cristalină, atunci dispunerea petelor luminoase pe figura de difracţie este destul de complicată. Metoda cristalului rotitor este foarte utilă în cazul figurilor de difracţie simple, care se obţin în situaţiile când axa de rotaţie a cristalului este paralelă cu o anumită axa de simetrie a cristalului. Într-adevăr, dacă axa de simetrie $[uvw]$ este orientată pe direcţia axei de rotaţie, atunci familia de plane (uvw), din reţeaua reciprocă, va fi perpendiculară pe această axă, deoarece proprietatea fundamentală a reţelelor directe şi reciproce constă în aceea că axa unei reţele este perpendiculară pe familia de plane paralele, cu acelaşi indici, dar din celălalt tip de reţea. Astfel, ca o

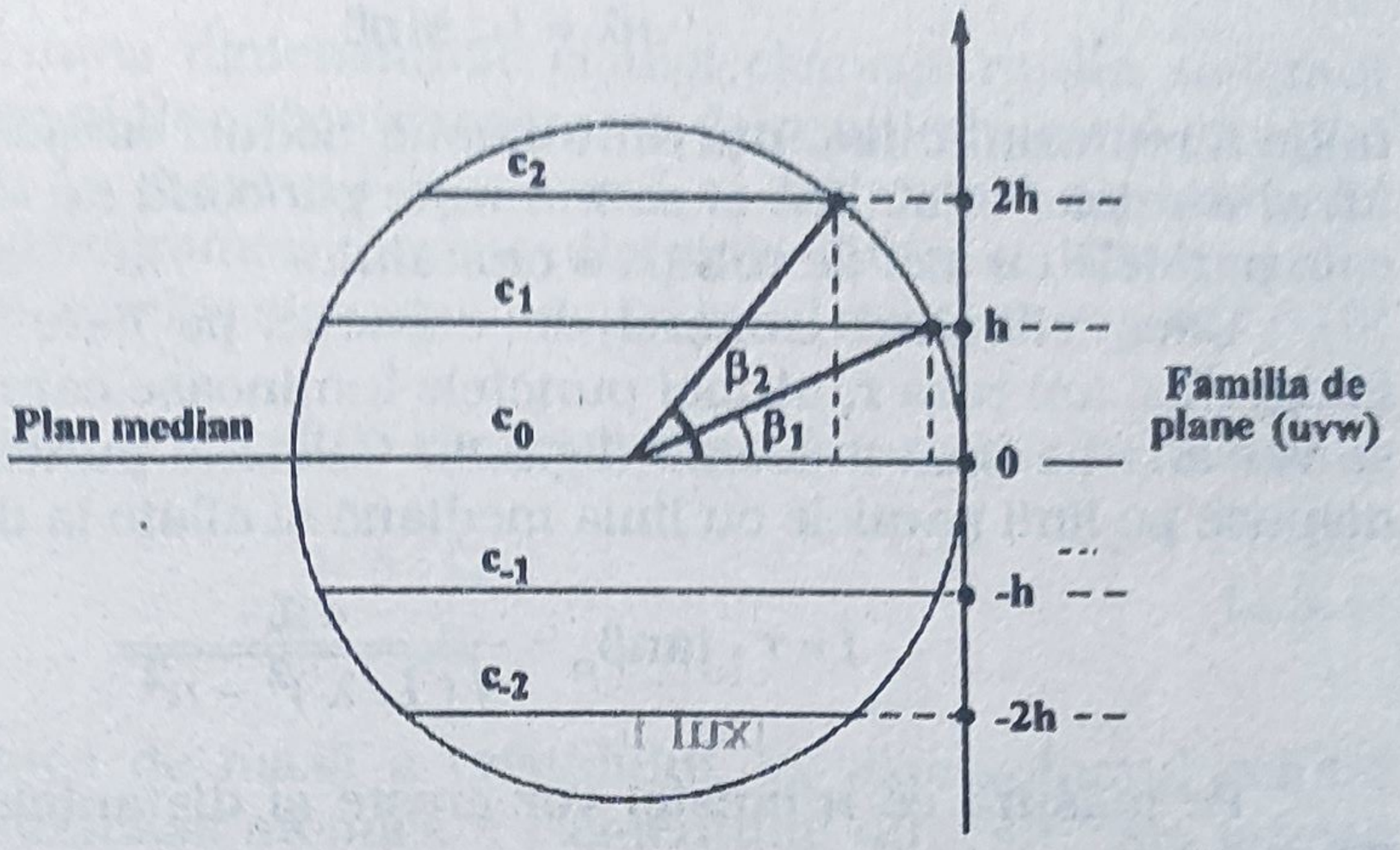


Fig. 2.7. Construcţia lui Ewald pentru röentgenograma care se obţine în metoda cristalului rotitor

consecinţă imediată, rezultă că, dacă cristalul este rotit, atunci toate nodurile reţelei reciproce vor intersecta sfera lui Ewald (sfera de reflexie cu raza $R = 2\pi/\lambda$) după nişte cercuri C_0 , C_1 , C_2 ,...., situate simetric faţă de planul median, la distanţele h, $2h$,...,unde h este distanţa interplanară a familiei de plane (uvw) din reţeaua reciprocă (fig.2.7).

Prin urmare, razele difractate se vor afla pe suprafeţele unor conuri, care au toate vârfurile în acelaşi punct şi se sprijină pe cercurile C_1, C_2, ..., C_{-1}, C_{-2}, ... Aceste raze vor intersecta pelicula fotografică în anumite puncte, care sunt dispuse pe nişte cercuri. După ce pelicula fotografică este desfăcută în plan aceste puncte sunt dispuse pe nişte drepte, care sunt paralele cu linia mediană şi simetrice faţă de aceasta. În acest caz apar puncte luminoase şi nu linii continue, deoarece relaţia lui Bragg nu este satisfăcută de toate valorile unghiului dintre fasciculul incident şi planele cristaline.

Razele difractate, care determină un punct luminos pe linia cu numărul n, faţă de linia mediană, vor forma cu planul median unghiul β_n, definit de relaţia,

$$\sin\beta_n = \frac{nh}{(2\pi/\lambda)} , \qquad (2.3.1)$$

deoarece razele difractate intersectează sfera de reflexie (sfera Ewald) cu raza $R = 2\pi/\lambda$ după cercul C_n , aflat la înălţimea nh faţă de planul median (fig.2.7). Conform proprietăţilor fundamentale ale reţelelor cristaline directe şi reciproce, distanţa L din origine şi până la nodul $[[uvw]]$ (adică din origine şi până la cel mai apropiat nod al axei $[uvw]$ este egală cu inversul distanţei interplanare h a familiei de plane (uvw) din reţeaua reciprocă. Astfel, relaţia (2.3.1) se mai poate scrie şi sub forma,

$$n\lambda = L \cdot \sin\beta_n \ , \qquad (2.3.2)$$

unde L reprezintă distanţa dintre două noduri consecutive de pe direcţia [uvw] a reţelei cristaline şi se numeşte *perioadă de identitate* a axei care este paralelă cu axa de rotaţie a cristalului.

Dacă cilindrul camerei de difracţie pe care se fixează pelicula fotografică are raza r, atunci punctele luminoase care corespund lui n=0, se vor afla pe linia mediană (fig.2.8). Celelalte puncte de difracţie vor fi dispuse pe linii paralele cu linia mediană şi aflate la distanţele,

$$l = r \cdot \tan\beta_n = \frac{rn}{\sqrt{(L/\lambda)^2 - n^2}} \ . \qquad (2.3.3)$$

Pe măsură ce n creşte, vor creşte şi distanţele dintre aceste linii (fig.2.8a).

Uneori razele X difractate sunt înregistrate nu pe peliculă cilindrică ci pe o peliculă plană, dispusă perpendicular pe fasciculul incident. În astfel de cazuri suprafeţele conice vor intersecta pelicula nu după linii paralele (fig.2.8a), ci după nişte hiperbole (fig.2.8b). Ecuaţia (2.3.3) este satisfăcută în acest caz numai de distanţele minime de la hiperbole până la linia mediană.

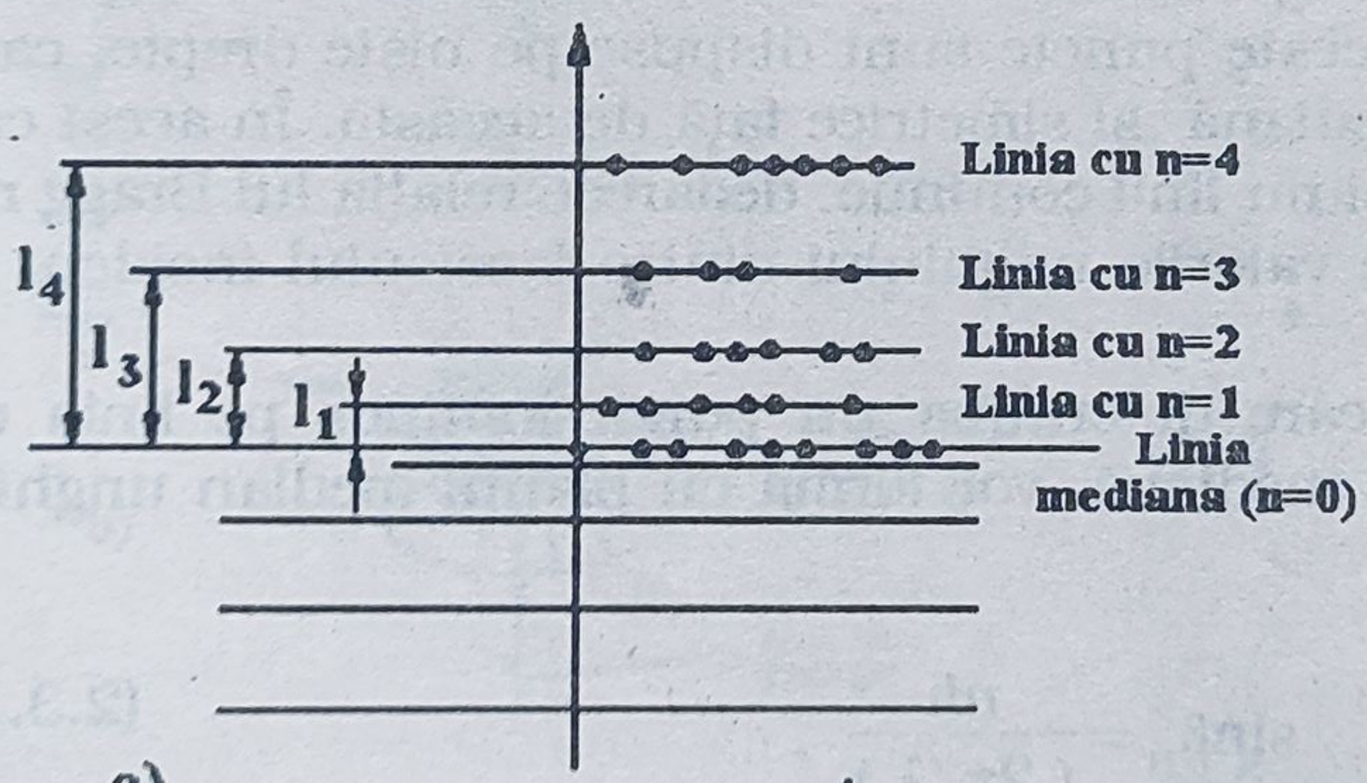


Fig. 2.8. Reprezentarea schematică a rōentgenogramei de difracţie în metoda cristalului rotitor când pelicula fotografică este cilindrică (a) sau plană(b).

Pentru a determina dimensiunile celulei elementare din sistemul cubic, de exemplu, se obţine röentgenograma de rotaţie în jurul direcţiei cristalografice [100]. La sistemul hexagonal şi tetragonal se obţin, în acelaşi scop, röentgenogramele pentru direcţiile [100] şi [001], iar la sistemele romboedric, rombic şi monoclinic, în jurul direcţiilor [100], [010] şi [001].

Numărul atomilor pe o celulă elementară se determină din relaţia,

$$N = \frac{\rho \cdot \Omega_c}{A}, \qquad (2.3.4)$$

unde ρ este densitatea de masă a cristalului, Ω_c este volumul celulei elementare, iar A este masa atomică a elementului din care este format cristalul.

2.3.3. METODA PULBERILOR CRISTALINE

În cazul acestei metode fasciculul de radiaţii X, monocromatic şi suficient de îngust, cade pe o probă cu o structură policristalină, care este formată din microcristalite, orientate haotic unele în raport cu altele. Această metodă este utilizată practic sub diferite variante. În continuare vom analiza două din aceste variante, care sunt mai des utilizate în practica de laborator.

A. METODA DEBYE-SCHERRER

În această metodă proba policristalină este fixă sau este antrenată într-o mişcare de rotaţie lentă în jurul axei. Maximele de difracţie sunt înregistrate pe o peliculă fotografică, aşezată pe un cilindru coaxial cu axa probei. Proba este antrenată în mişcarea de rotaţie pentru ca procentul de cristalite care determină difracţia să crească până la 30%, faţă de numai 10% cât este procentul de participare în cazul când proba este fixă. Atât intensitatea liniilor cât şi lărgimea lor scad odată cu creşterea razei r a camerei de difracţie sau cu scăderea dimensiunilor probei care se studiază. Odată cu creşterea lărgimii liniilor de difracţie scade puterea de rezoluţie a metodei. Cum lărgimea liniilor de difracţie se comportă ca $\frac{1}{r}$ şi este direct proporţională cu dimensiunile geometrice ale probei, iar intensitatea liniilor este proporţionlă cu $\frac{1}{R^3}$ şi respectiv, l^3, rezultă că se poate realiza situaţia optimă în cazul când raza probei este egală cu inversul coeficientului de absorbţie a radiaţiilor X.

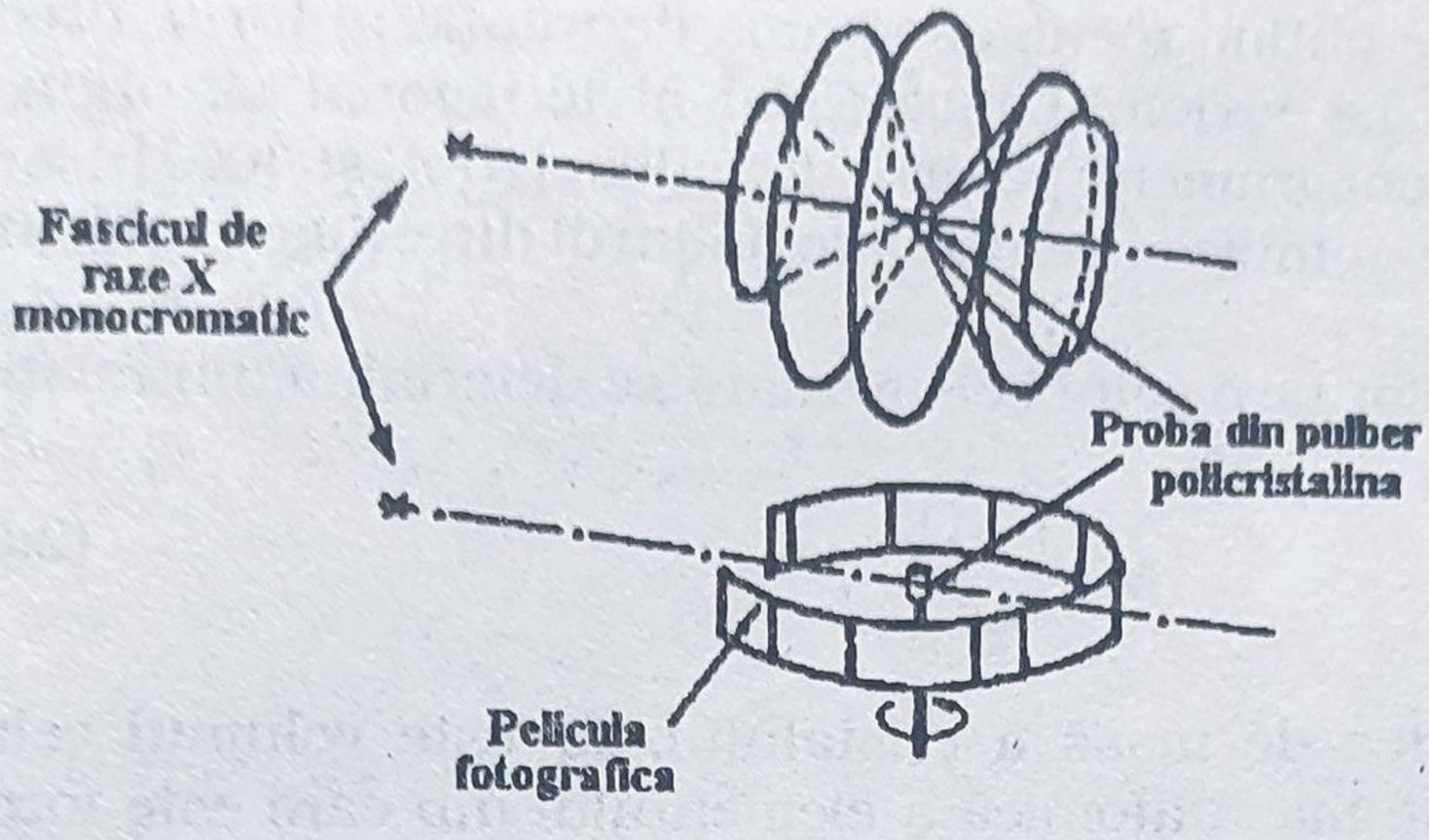


Fig. 2.9. Reprezentarea schematică a metodei Debye-Scherrer.

Camera de difracţie Debye-Scherrer poate avea diametrul cuprins între 50 şi 100mm, iar fanta de trecere a radiaţiilor X are diametrul cuprins între 0,5 şi 1mm. Schema unei camere de difracţie Debye-Scherrer este prezentată în figura 2.9.

Metoda pulberilor este convenabilă, deoarece nu necesită monocristale. Fasciculele vor fi difractate de acele cristalite ale căror plane sunt întâmplător orientate sub un unghi de incidenţă θ, care satisface ecuaţia lui Bragg. Principiul, care stă la baza metodei pulberilor şi care este utilizat pentru a realiza diferite variante constructive de instalaţii, este simplu. Să presupunem că proba ce urmează a fi studiată constă dintr-un număr foarte mare de microcristalite, orientate arbitrar unele în raport cu altele şi că asupra ei este îndreptat un fascicul de raze X, monocromatic şi foarte îngust. Dacă ne fixăm asupra unei familii de plane (*hkl*) dintr-o microcristalită, cu distanţa interplanară d_{hkl}, atunci razele X vor fi difractate sub unghiul θ, care satisface ecuaţia lui Bragg $n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$. Această condiţie poate fi satisfăcută simultan de mai multe microcristalite ale căror plane (hkl) formează cu fasciculul incident un unghi egal cu θ. Aceste plane vor da naştere unui fascicul difractat sub unghiul 2θ faţă de direcţia fasciculului incident (fig.2.10). Cum în probă se găsesc microcristalite cu toate orientările posibile, rezultă că orice dreaptă, care face cu fasciculul incident un unghi egal cu $\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)$, va fi normală la familia de plane reticulare ce caracterizează un anumit număr de microcristalite care au acecaşi orientare. Astfel, fasciculele reflectate de o anumită familie de plane reticulare se vor afla pe suprafaţa unui con de rotaţie a carui axă coincide cu direcţia fasciculului incident, iar jumătate

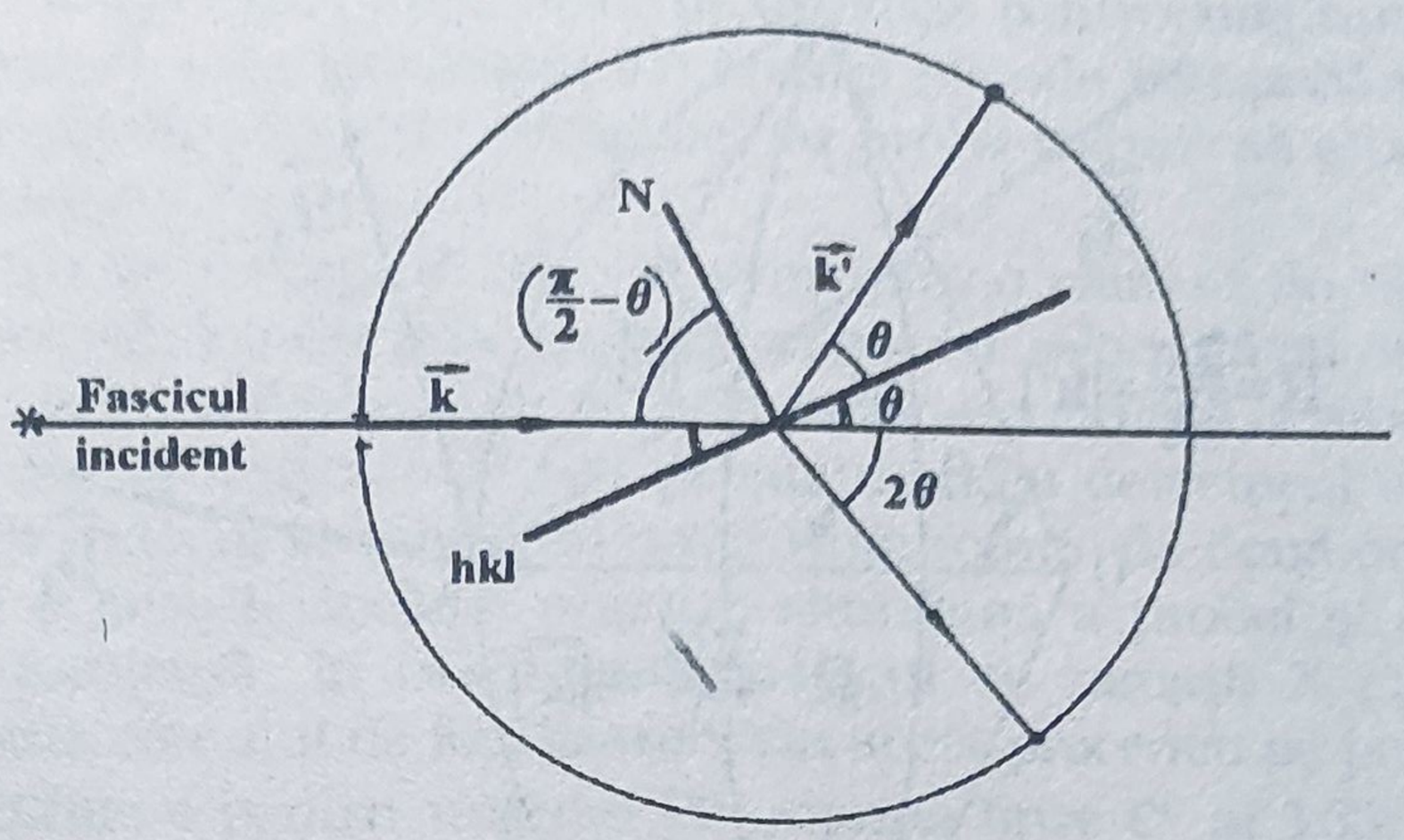


Fig. 2.10. Reprezentarea schematică a principiului care stă la baza metodei pulberilor.

din unghiul de la vârf este egal cu 2θ (fig.2.10). Fiecărei familii de plane reticulare din cristal îi va corespunde un con al fasciculelor reflectate cu condiţia ca distanţa interplanară d_{hkl} să fie mai mică decât $\frac{\lambda}{2}$. Astfel, metoda se reduce la determinarea unghiurilor θ, care caracterizează fasciculele reflectate de diferite familii de plane reticulare. Cunoscând unghiurile θ şi utilizând relaţia lui Bragg se pot determina distanţele interplanare d_{hkl}.

Să analizăm o astfel de experienţă şi prin prisma construcţiei lui Ewald şi a reţelei reciproce. Toate microcristalitele au reţele reciproce identice şi să presupunem că toate au originea în punctul *M* (fig.2.11), dar sunt orientate arbitrar. Dacă nodul N al reţelei reciproce se află pe sfera de reflexie atunci el se va afla în acelaşi timp şi pe cercul de rază mai mică (*C*), care are axa *OM* (fig.2.11). Dacă notăm cu $\vec{g}_{hkl}$ vectorul de poziţie al punctului *N*, atunci putem scrie,

$$MN = |\vec{g}_{hkl}| = \frac{2\pi n}{d_{hkl}}, \qquad (2.3.5)$$

unde $n = 0,1,2,\ldots$, iar d_{hkl} este distanţa interplanară a familiei de plane (hkl). Astfel, familiei de plane reticulare (*hkl*) îi va corespunde conul de fascicule reflectate, cu unghiul de deschidere 2θ, care se determină din egalitatea,

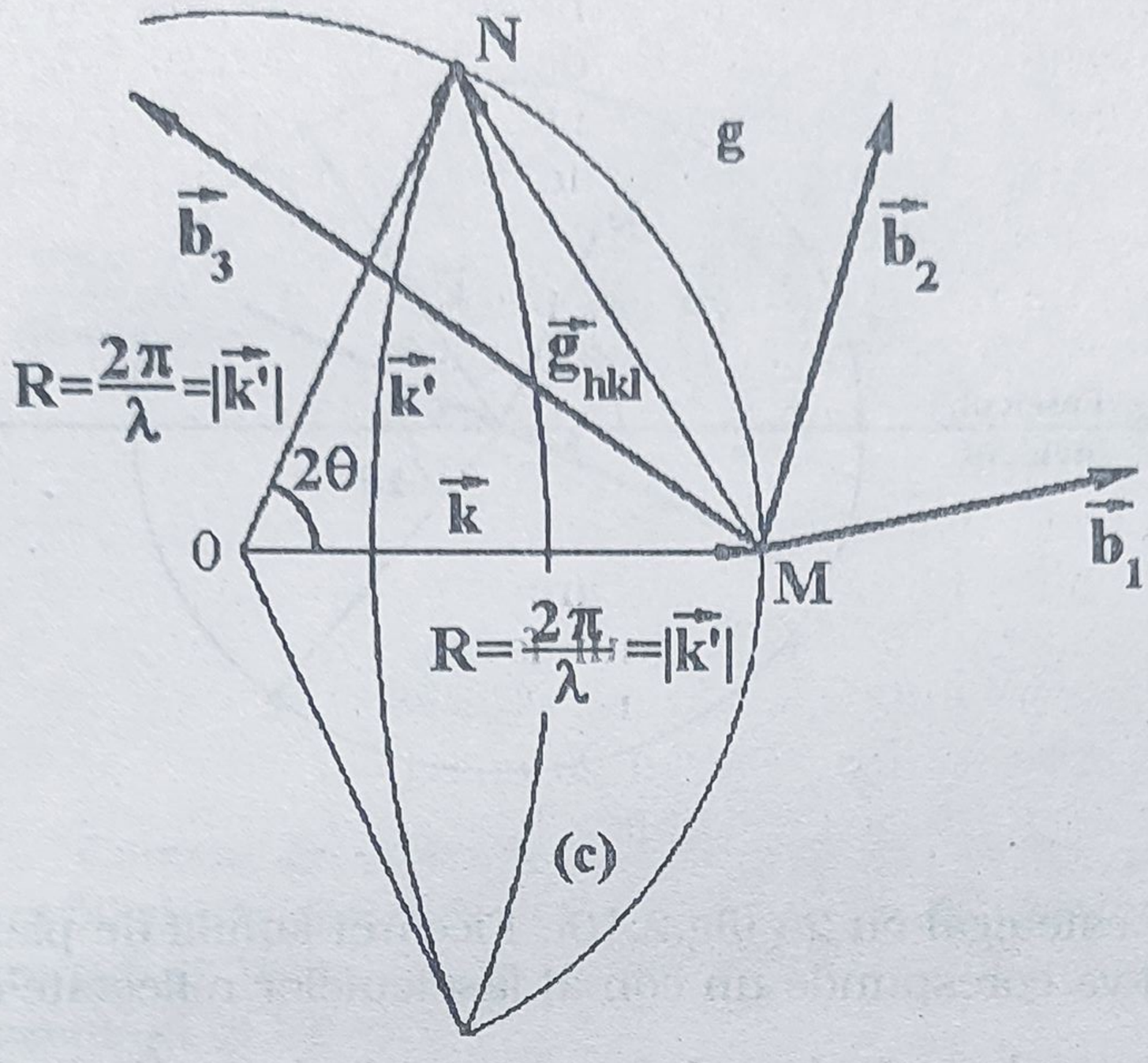


Fig. 2.11. Construcţia lui Ewald pentru metoda pulberilor.

$$|\vec{g}_{hkl}| = 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sin\theta \ ,$$

sau, ţinând cont de relaţia (2.3.5), se obţine imediat,

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda,,$$

care nu exprimă altceva decât legea lui Bragg.

Remarcăm faptul că din studiul röentgenogramelor obţinute prin metoda pulberilor se pot determina numai lungimile vectorilor din reţeaua reciprocă a reţelei cristaline (cu condiţia ca lungimea lor să fie mai mică decât $2/\lambda$.. Metoda pulberilor nu poate da informaţii cu privire la orientarea vectorilor reţelei reciproce şi deci această metodă nu oferă date suficiente pentru construirea reţelei reciproce şi deci şi a reţelei cristaline directe.

B. METODA SEEMAN-BOHLIN

Această metodă constă în a realiza imaginea unei surse de radiaţii X punctiforme pe planele cristaline ale probei. Camera de difracţie Seeman-Bohlin se poate construi fie cu focalizare simetrică, fie asimetrică (fig.2.12). În ambele variante sursa de radiaţii X trebuie să fie cât mai punctiformă şi în acest scop este fixată pe un suport circular în timp ce pelicula fotografică este aşezată în altă regiune a aceluiaşi cerc, în zona

unde cad razele difractate. Camerele de difracţie de acest tip prezintă avantajul că permit înregistrarea maximelor de difracţie pentru unghiuri cu o gamă largă de valori. Ca dezavantaje ale acestei metode menţionăm că spectrele röentgenografice nu sunt complete, iar proba trebuie să aibă o granulaţie foarte mică ($\approx 5\ \mu m$).

Un difractometru de radiaţii X este, în principiu, o cameră de tip Seeman-Bohlin asimetrică, în care pelicula fotografică este înlocuită cu un contor Geiger-Müller care se deplasează pe o traiectorie circulară. Proba este circulară şi execută o mişcare de rotaţie simultan cu detectorul în jurul aceleiaşi axe. Detectorul se mişcă cu o viteză de rotaţie de două ori mai mare decât cea a probei. Această mişcare simultană a probei şi a detectorului este echivalentă, în cazul unui fascicul de radiaţii X cu direcţie fixă, cu variaţia cercului de focalizare. Prin acest procedeu se pot obţine maxime de difracţie pentru unghiul 2θ cuprins între 0° şi 165°. Poziţia şi forma maximelor de difracţie sunt modificate de următorii factori:

- sursă de radiaţie nepunctiformă;
- probă plană în locul celei curbe;
- absorbţia radiaţiei incidente şi a celei împrăştiate de către probă.

Prin metoda pulberilor, sub diferite variante, se pot determina:

- parametrii celulei elementare, gradul de umplere a celulei elementare cu atomi precum şi sistemul cristalin;

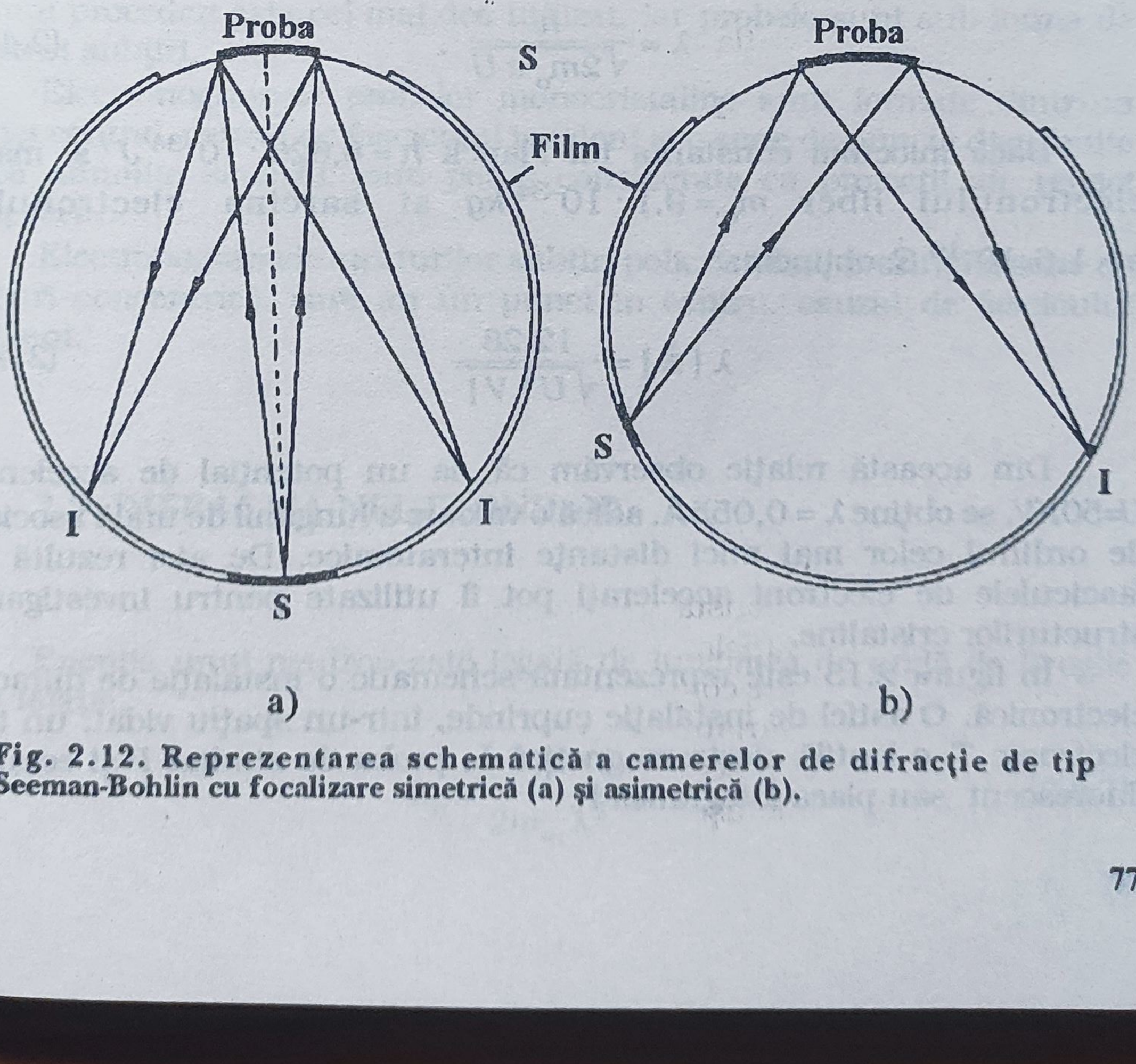


Fig. 2.12. Reprezentarea schematică a camerelor de difracţie de tip Seeman-Bohlin cu focalizare simetrică (a) şi asimetrică (b).

- tipurile de defecte structurale şi textura (orientarea) structurii cristaline;
- compoziţia chimică a probelor analizate în procente.

Figurile de difracţie obţinute prin metoda pulberilor pot pune în evidenţă eventualele deformări care există în structura cristalină. Astfel, o deformare de alunecare de-a lungul unei direcţii se recunoaşte din deplasarea distribuţiei intensităţilor pe maximele de difracţie. La o modificare a parametrilor celulei elementare linia fundamentală de difracţie este însoţită de nişte linii "satelit". Din poziţia şi intensitatea "sateliţilor" ce însoţesc liniile fundamentale, date de planele (*hkl*) ale cristalului nedeformat se pot determina modificările parametrilor respectivi.

2.4. DIFRACŢIA ELECTRONILOR

Lungimea de undă λ, asociată electronului, depinde de tensiunea de accelerare U, conform relaţiei,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_o e U}} . \qquad (2.4.1)$$

Dacă înlocuim constanta lui Planck $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$, masa electronului liber $m_o = 9{,}1 \cdot 10^{-34}\ kg$ şi sarcina electronului $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}\ C$, obţinem,

$$\lambda\,[\,\text{Å}\,] = \frac{12{,}28}{\sqrt{U\,[\,V\,]}} . \qquad (2.4.2)$$

Din această relaţie observăm că, la un potenţial de accelerare U=50KV, se obţine $\lambda = 0{,}055$Å, adică o valoare a lungimii de undă asociate de ordinul celor mai mici distanţe interatomice. De aici rezultă că fasciculele de electroni acceleraţi pot fi utilizate pentru investigarea structurilor cristaline.

În figura 2.13 este reprezentată schematic o instalaţie de difracţie electronică. O astfel de instalaţie cuprinde, într-un spaţiu vidat, un tun electronic T, o lentilă electromagnetică L, proba de studiat P şi ecranul fluorescent sau placa fotografică F.

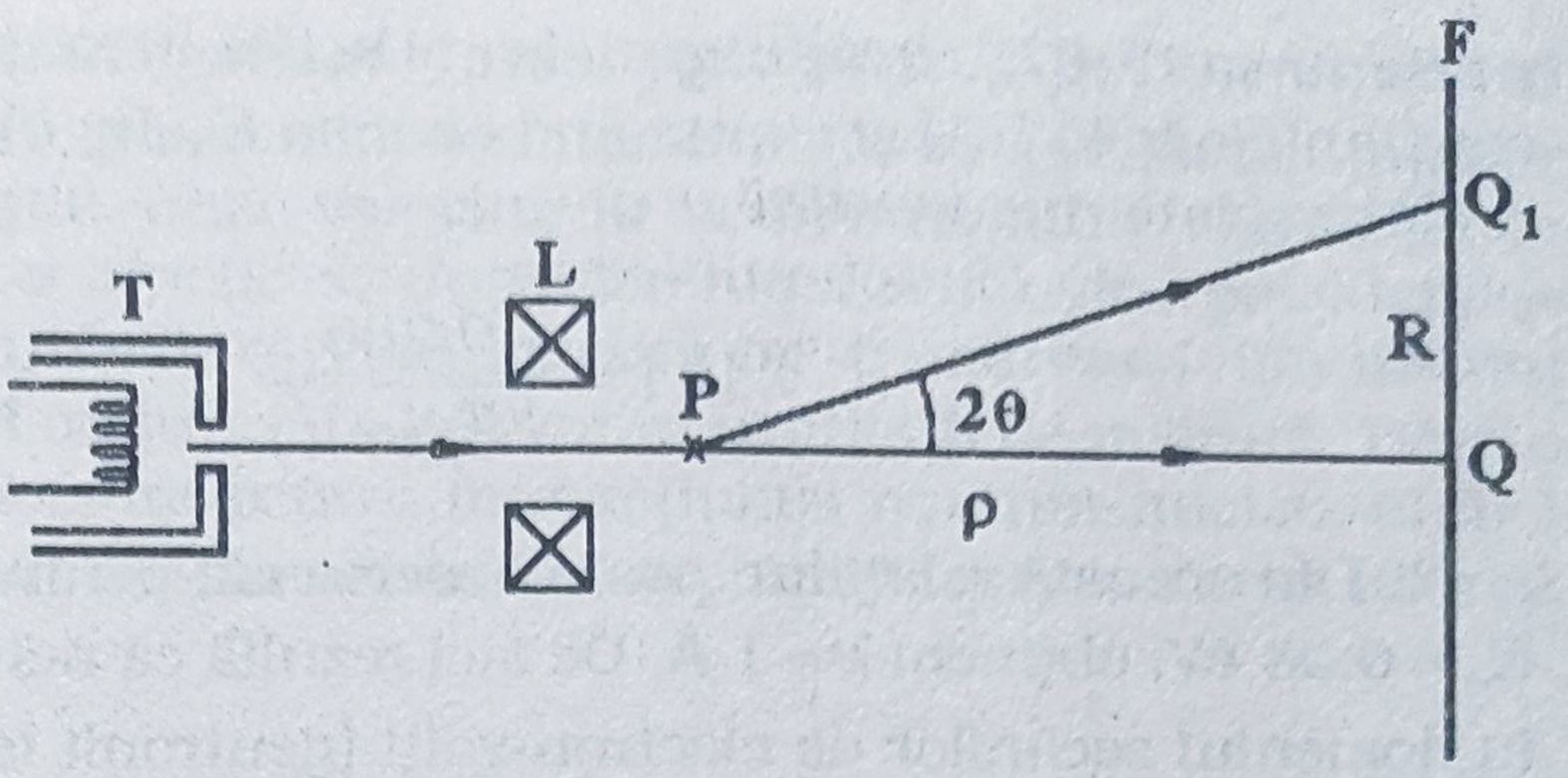


Fig. 2.13. Reprezentarea schematică a unei camere de difracţie cu fascicule de electroni.

Fasciculul de electroni difractat, PQ_1 , face unghiul 2θ cu direcţia fasciculului PQ, incident. Dacă notăm cu ρ distanţa de la probă până la ecranul fluorescent, iar distanţa QQ_1 cu R, atunci, din figura 2.13 rezultă imediat,

$$R = \rho \cdot \tan 2\theta \quad . \tag{2.4.3}$$

Măsurând distanţele R şi ρ se calculează unghiul θ pentru maximul respectiv şi, din ecuaţia lui Bragg, se determină distanţa interplanară d_{hkl}.

Electronogramele se pot obţine prin transmisie sau prin reflexie. Primul procedeu este cel mai des utilizat, iar probele sunt sub forma de straturi subţiri.

Electronogramele probelor monocristaline sunt formate dintr-un punct central, cauzat de fasciculul incident şi o serie de puncte distribuite după anumite simetrii, care pot fi considerate ca proiecţii ale reţelei reciproce.

Electronogramele straturilor subţiri policristaline prezintă o serie de cercuri concentrice, care au un punct în centru, cauzat de fasciculul incident.

2.5. DIFRACŢIA NEUTRONILOR

Energia unui neutron este legată de lungimea de undă de Broglie prin relaţia,

$$E_n = \frac{h^2}{2m_n \lambda^2} \quad , \tag{2.5.1}$$

unde $m_n = 1{,}675 \cdot 10^{-27}\ kg$ este masa neutronului. Înlocuind constantele în (4.5.1) şi exprimând energia E_n în eV, pentru lungimea de undă asociată neutronilor se obţine,

$$\lambda\,[\text{Å}] = \frac{0{,}286}{\sqrt{E_n\,[eV]}} \quad . \tag{2.5.2}$$

Din această relaţie se poate observa că, pentru neutronii cu energia $E_n \approx 0{,}08\ eV$, obţinem $\lambda \approx 1$ Å. De aici rezultă că neutronii, care au energii în domeniul zecimilor de electron-volţi (neutronii termici), au lungimi de undă comparabile cu distanţele interatomice şi deci pot da imagini de difracţie, în urma interacţiunii cu structurile cristaline, similare cu cele obţinute cu razele X. Distribuţia geometrică a maximelor de difracţie va fi similară cu cea care se obţine în cazul difracţiei cu raze X, însă, intensitatea maximelor de difracţie va depinde în mod esenţial de tipul de radiaţie folosit.

În paragrafele precedente s-a arătat că, pentru cristalul ideal, intensitatea integrală a maximelor de difracţie depinde de natura radiaţiei prin intermediul factorului atomic. Trecerea de la un cristal ideal la un cristal real este însoţită de o modificare a intensităţilor integrale, determinată atât de structura reală a cristalului, cât şi de natura radiaţiei folosite, prin intermediul coeficientului linear de absorbţie.

Încă de la început remarcăm faptul că la împrăştierea neutronilor contribuie numai nucleele atomilor, cu excepţia substanţelor magnetice la care intervin electronii păturilor incomplete. În continuare să definim mărimile ce caracterizează împrăştierea neutronilor termici de către un atom care se află în nodul unei reţele cristaline ideale. În acest scop să considerăm un fascicul de neutroni, cu vectorul de undă $\vec{k}$, a cărui undă asociată este o undă plană,

$$\psi \approx \exp\left[\, i\,(\vec{k}\cdot\vec{r})\,\right] \ , \tag{2.5.3}$$

unde vectorul de poziţie are ca origine centrul nucleului împrăştietor, presupus fix în spaţiu. După ce a suferit împrăştierea, la o distanţă mare în comparaţie cu raza de acţiune a forţelor ce definesc interacţiunea neutron-nucleu, funcţia de undă asociată neutronului va fi de forma,

$$\psi = \frac{b}{r}\cdot\exp\left[\, i\,(\vec{k}'\cdot\vec{r})\,\right] \ , \tag{2.5.4}$$

unde $\vec{k}'$ este vectorul de undă al neutronului împrăştiat. Dat fiind faptul că ne ocupăm numai de efectul de difracţie, fenomen caracterizat în mod

esenţial prin caracterul elastic al împrăştierii, putem scrie că $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$. În cazul neutronilor termici, funcţia de undă a neutronilor împrăştiaţi corespunde unei valori nule a momentului cantităţii de mişcare şi este deci o funcţie *s*. Considerente cvasiclasice pot justifica această afirmaţie. Într-adevăr, să notăm cu p mărimea impulsului neutronului, iar cu M mărimea momentului cantităţii de mişcare. Dacă ρ este parametrul de ciocnire pentru interacţiunea neutron-nucleu, atunci $M = \rho p$. Valorile posibile ale momentului cantităţii de mişcare sunt date de relaţia cunoscută,

$$M = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad , \tag{2.5.5}$$

şi deci, valorile posibile pentru parametrul de ciocnire sunt,

$$\rho = \frac{M}{p} = \frac{\hbar \sqrt{l(l+1)}}{p} = \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \sqrt{l((l+1)} \quad . \tag{2.5.6}$$

Dacă ne imaginăm forţa de interacţiune neutron-nucleu ca o forţă centrală, atunci putem introduce un potenţial de interacţiune $V(\vec{r})$. În ipoteza că $V(\vec{r}) = 0$, când $|\vec{r}| > r_0$, rezultă că, în cazul neutronilor termici, când $E_n < 80\ meV$, avem $\lambda > 6 \cdot 10^{-9}\ cm$, valoare care este considerabil mai mare decât raza nucleară a celor mai grele nuclee. Astfel, din relaţia (2.5.6) rezultă că, pentru $l \neq 0$, avem $\rho > r_o$ şi deci, neutronul nu va suferi acţiunea potenţialului $V(\vec{r})$. Pentru a se produce împrăştierea este necesar ca $l = 0$, ceea ce înseamnă că momentul cantităţii de mişcare este egal cu zero. În acest caz funcţia de undă a neutronilor împrăştiaţi este o funcţie numai de r, iar amplitudinea undei împrăştiate (b) (în general o mărime complexă) nu depinde de unghiul de împrăştiere δ, împrăştierea fiind izotropă. Dacă v este viteza neutronilor, atunci fluxul de particule incidente este,

$$v \cdot |e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}|^2 = v \text{ (neutroni/secundă)} \quad . \tag{2.5.7}$$

Fluxul total de neutroni împrăştiaţi, care străbat o sferă de rază r, cu centrul în centrul nucleului, va fi

$$4\pi r^2 v \left| \frac{b}{r} \cdot \exp |i(\vec{k}' \cdot \vec{r})|^2 \right| = 4\pi v |b|^2 \text{ (neutroni/secundă)},$$

aşa încât secţiunea eficace de împrăştiere va fi egală cu,

$$\sigma_s = \frac{\textit{fluxul neutronilor împrăştiaţi}}{\textit{fluxul neutronilorincidenţi}} = \frac{4\pi v \mid b \mid^2}{v} = 4\pi \mid b' \mid^2 . \quad (2.5.8)$$

În tratarea fenomenului de împrăştiere, am presupus că nucleul rămâne fixat în origine. Dacă nucleul împrăştietor este liber atunci, în urma ciocnirii cu neutronul, va suferi un recul. Datorită acestui fapt, secţiunea eficace de împrăştiere, pentru atomul liber, va fi diferită de cea corespunzătoare atomului legat (presupus a nu putea suferi recul în urma ciocnirii). Dacă A este numărul de masă al atomului împrăştietor, atunci se poate arăta că secţiunile de împrăştiere în cele două cazuri sunt legate prin relaţia,

$$\sigma_{liber} = \left(\frac{A}{A+1}\right) \cdot \sigma_{legat} \cdot \quad (2.5.9)$$

- În cazul în care atomii împrăştietori posedă moment magnetic, interacţiunea neutronului cu atomul nu se mai reduce numai la interacţiunea cu nucleul atomic. Cum neutronul are un moment magnetic propriu el va interacţiona şi cu momentul magnetic al atomului împrăştietor. Din punctul de vedere al studiilor de difracţie, un deosebit interes îl prezintă substanţele feromagnetice şi antiferomagnetice. În primul caz momentele magnetice din volumul unui domeniu magnetic sunt toate paralele, definind o reţea a momentelor magnetice, în timp ce, în al doilea caz momentele, pot fi considerate ca formând două subreţele în care au aceeaşi direcţie, dar sensuri opuse. Asemănător modului cum se produce împrăştierea coerentă a neutronilor pe reţeaua nucleelor atomice, este de aşteptat să se producă şi împrăştierea coerentă a neutronilor pe reţeaua momentelor magnetice. Astfel, interacţiunea elestică, de tip magnetic, a neutronilor cu atomii reţelei cristaline produce pe neutronogramă nişte maxime suplimentare, care pot fi suprapuse celor de la împrăştierea nucleelor sau pot fi separate. Din fenomenele de împrăştiere elastică ale neutronilor de către atomii reţelei cristaline se pot determina:
- poziţiile atomilor unor elemente apropiate din tabelul periodic în celula elementară a unor aliaje;
- poziţiile elementelor uşoare în celula elementară, deoarece în cazul radiaţiilor X aceste elemente prezintă aceeaşi secţiune eficace;
- structurile magnetice ale substanţelor feromagnetice şi antiferomagnetice folosindu-se şi fascicule de neutroni polarizaţi.

2.6. FACTORUL ATOMIC ŞI FACTORUL DE STRUCTURĂ

Aşa cum s-a arătat mai sus, intensitatea integrală a maximelor de difracţie este proporţională cu $|A|^2$, unde A reprezintă amplitudinea undei împrăştiate de atomul sau de gruparea de atomi a căror translaţie pe direcţiile $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$ generează cristalul. În cele ce urmează vom încerca să găsim legătura care există între mărimea lui |A| şi structura centrului împrăştietor.

În cazul difracţiei razelor X, electronii atomilor determină fenomenul de împrăştiere coerentă. Intensitatea radiaţiei, împrăştiate de un electron liber, este dată de formula lui Thomson,

$$I_e = \left(\frac{e^2}{m_o r c^2}\right) \cdot \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \cdot I_o \quad , \qquad (2.6.1)$$

unde: m_o -masa electronului liber; c-viteza luminii; e-sarcina eletrică a electronului; r-distanţa de la electron la punctul unde este determinat câmpul electric a undei împrăştiate; 2θ-este unghiul dintre direcţia de observare şi direcţia de propagare a radiaţiei incidente; I_o -este intensitatea radiaţiei incidente (I_o este energia care trece prin unitatea de suprafaţă în unitatea de timp).

Intensitatea radiaţiei împrăştiate de către un atom cu Z electroni, chiar în cazul în care, în actul de împrăştiere electronii atomici pot fi consideraţi ca electroni liberi, nu va fi de Z ori mai mare decât intensitatea exprimată prin relaţia (2.6.1). Într-adevăr, distanţele dintre electroni fiind comparabile cu lungimea de undă a radiaţiei incidente (în cazul radiaţiei X), împrăştierea va fi, în parte, coerentă. Cum electronii se pot mişca în interiorul volumului atomic, unul faţă de celălalt, configuraţiile instantanee ale electronilor vor împrăştia incoerent radiaţia incidentă.

Pentru a calcula intensitatea radiaţiei împrăştiate de o configuraţie a electronilor în atom, vom introduce, pentru fiecare din cei Z electroni atomici câte o funcţie $\rho_j(\vec{r_j})\,dv_j$, care reprezintă probabilitatea ca electronul j să se găsească în interiorul volumului dv_j, definit în vecinătatea punctului cu vectorul de poziţie $\vec{r_j}$. Originea vectorilor $\vec{r_j}$ este aleasă în interiorul volumului atomic. Dacă A_e este amplitudinea undei împrăştiate de un electron situat în origine, atunci amplitudinea undei împrăştiate de electronul j, situat în elementul de volum dv_j, va fi,

$$A_e \rho_j(\vec{r_j}) e^{-i(\Delta\vec{k}\cdot\vec{r_j})} \cdot dv_j \ . \qquad (2.6.2)$$

Amplitudinea undei împrăştiate de cei Z electroni, localizaţi, la un moment dat, în elementele de volum, definite de vectorii de poziţie $\vec{r_j}$, va fi,

$$A' = \sum_j A_e \rho_j(\vec{r_j}) \cdot e^{-i(\Delta\vec{k}\cdot\vec{r_j})} \cdot dv_j \ . \qquad (2.6.3)$$

Dacă notăm cu $\rho(\vec{r})$ probabilitatea ca în punctul cu vectorul de poziţie $\vec{r}$ să se găsească oricare din cei Z electroni atomici, atunci relaţia (2.6.3) se mai poate scrie sub forma,

$$A' = A_e \cdot \int_v \rho(\vec{r}) \cdot e^{-i(\Delta\vec{k}\cdot\vec{r})} \cdot dv \ . \qquad (2.6.4)$$

Să presupunem că electronii atomici au o probabilitate de distribuţie cu simetrie sferică. Dacă $U(r)\,dr$ reprezintă probabilitatea de a găsi un electron în volumul cuprins între sferele de rază r şi $r+dr$ atunci,

$$U(r)\,dr = 4\pi r^2 \rho(r)\,dr \ . \qquad (2.6.5)$$

Dacă alegem ca axă de referinţă vectorul $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ şi notăm cu φ unghiul dintre $\vec{r}$ şi $\Delta\vec{k}$, atunci elementul de volum $dv = 2\pi r^2 \sin\varphi\, dr\, d\varphi$. În acest caz relaţia (2.6.4) se poate scrie sub forma,

$$A' = A_e \cdot \int_0^{\infty}\int_0^{\pi} \frac{1}{2} U(r) \cdot e^{-i(\Delta\vec{k}\cdot\vec{r})} \cdot \sin\varphi\, dr\, d\varphi \ . \qquad (2.6.6)$$

Ţinând cont de relaţia,

$$\Delta\vec{k}\cdot\vec{r} = |\Delta\vec{k}| \cdot |\vec{r}| \cdot \cos\varphi = (2\,k\,r\sin\theta)\cos\varphi \ , \qquad (2.6.7)$$

expresia pentru amplitudinea undei împrăştiate va fi,

$$A' = \frac{A_e}{2} \cdot \int_0^{\infty} U(r)\,dr \int_{-1}^{1} e^{-2\,i\,kr\sin\theta\cos\varphi}\, d(\cos\varphi) \ ,$$

sau,

$$A' = \frac{A_e}{2} \cdot \int_0^{\infty} U(r) \cdot \frac{e^{-2\,i\,kr\sin\theta} - e^{2\,i\,kr\sin\theta}}{-2\,i\,kr\sin\theta} \cdot dr \ ,$$

sau,

$$A' = A_e \cdot \int_0^{\infty} U(r) \cdot \frac{\sin\left[\frac{4\pi}{\lambda} \cdot r\sin\theta\right]}{\frac{4\pi}{\lambda} \cdot r\sin\theta} \cdot dr \ .$$

Mărimea, definită de relaţia,

$$f = \frac{A'}{A_e} \cdot \int_0^{\infty} U(r) \cdot \frac{\sin\left[\frac{4\pi}{\lambda} \cdot r\sin\theta\right]}{\frac{4\pi}{\lambda} \cdot r\sin\theta} \cdot dr \ , \qquad (2.6.8)$$

se numeşte *factor atomic* şi reprezintă amplitudinea undei împrăştiate coerent de către un atom cu Z electroni, dacă se alege ca unitate amplitudinea undei împrăştiate de un electron liber clasic. Având în vedere relaţia (2.6.1), pentru intensitatea radiaţiei împrăştiate coerent de electronii unui atom, avem,

$$I_{coer} = I_e \cdot |f|^2 \ . \qquad (2.6.9)$$

În raţionamentele făcute până acum, şi care au condus la definirea factorului atomic, s-a considerat că cei Z electroni atomici se comportă în actul de împrăştiere ca nişte electroni liberi, supuşi legilor fizicii clasice. Această ipoteză simplificatoare poate fi înlăturată şi, utilizând metode aproximative ale mecanicii cuantice se poate ajunge la o expresie mai precisă a factorului atomic.

Din cele arătate până în prezent rezultă că amplitudinea undei împrăştiate coerent de către un atom poate fi exprimată ca produsul dintre factorul atomic şi amplitudinea undei împrăştiate de un electron clasic liber. Dacă celula elementară a structurii cristaline este formată din doi sau mai mulţi atomi, atunci amplitudinea undei împrăştiate coerent va fi dată de relaţia,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{s} f_j \cdot e^{-i(\vec{\tau_j}\cdot(\vec{k}'-\vec{k})} \quad , \qquad (2.6.10)$$

unde $\vec{\tau_j}$ reprezintă vectorul de poziţie al atomului j din celula elementară, care conţine s atomi. Vectorii de poziţie $\vec{\tau_j}$ se pot scrie sub forma,

$$\vec{\tau_j} = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c} \quad , \qquad (2.6.11)$$

unde x_j , y_j şi z_j nu sunt numere întregi. Ţinând cont de faptul că,

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{g}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad , \qquad (2.6.12)$$

este un vector al reţelei reciproce, relaţia (4.6.11) se poate scrie sub forma,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{s} f_j \cdot e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad . \qquad (2.6.13)$$

Mărimea, definită prin relaţiile (2.6.10) sau (2.6.13) poartă denumirea de *factor de structură*. Valorile pe care le poate lua factorul de structură depind atât de factorii atomici ai atomilor ce formează modelul de bază, cât şi de aşezarea relativă a atomilor. Pentru a ilustra această afirmaţie să considerăm câteva cazuri simple.

- Reţeaua cubică simplă. Celula elementară, în acest caz, conţine un singur atom cu coordonatele,

$$x_1 = y_1 = z_1 = 0 \quad ,$$

astfel că,

$$F(hkl) = f_1 \neq 0 \quad ,$$

pentru oricare din planele cristaline (hkl).

- Reţeaua cubică cu volum centrat. Celula elementară conţine doi atomi cu coordonatele (fig.2.14a),

j	x_j	y_j	z_j
1	0	0	0
2	1/2	1/2	1/2

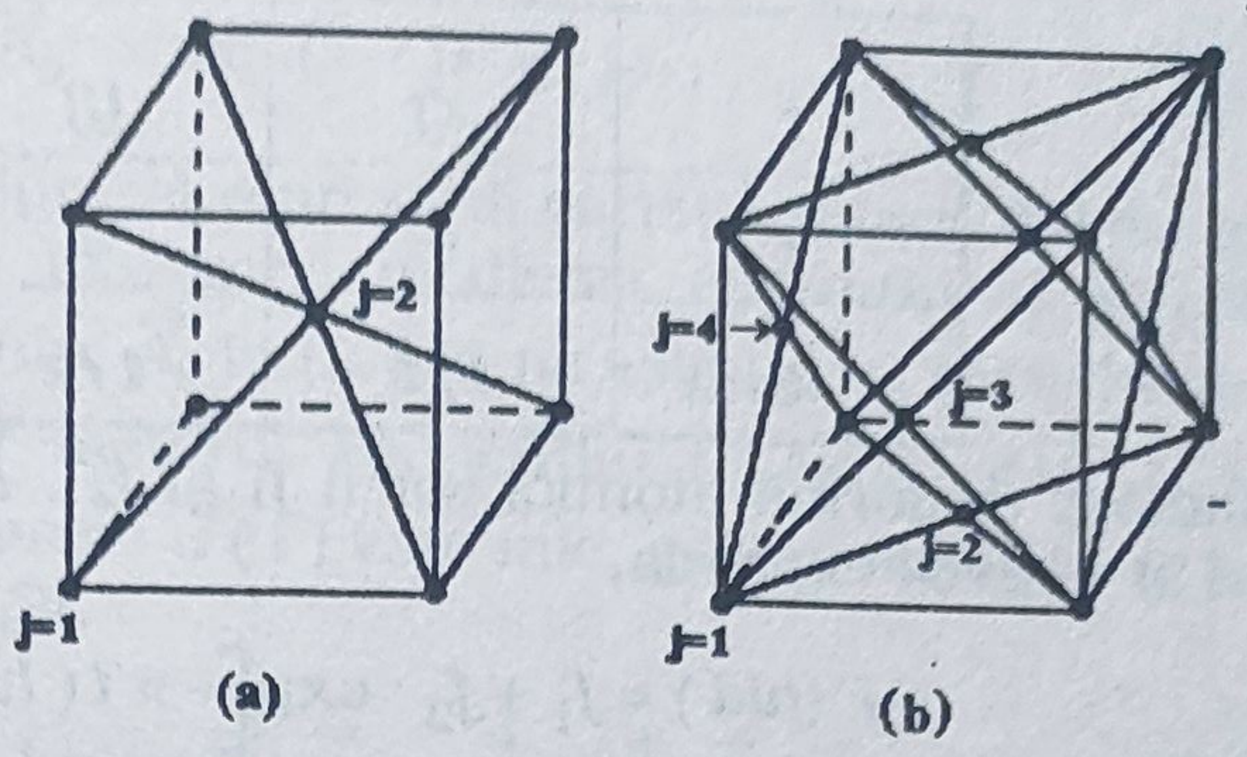


Fig. 2.14. Celula elementară cubică cu volum centrat (a) şi celula elementară cubică cu feţe centrate.

În acest caz avem $f_1 = f_2 = f$, iar

$$F(hkl) = f\{1 + \exp[-\pi i(h+k+l)]\} \qquad (2.6.14)$$

Dacă $k+k+l$ este un număr impar, atunci $F(hkl)=0$, iar dacă $h+k+l$ este un număr par, atunci $F(hkl)=2f$.

- Reţeaua cubică cu feţe centrate şi atomi identici. Celula elementară conţine patru atomi (fig.2.14b) identici, care au coordonatele,

j	x_j	y_j	z_j
1	0	0	0
2	1/2	1/2	0
3	1/2	0	1/2
4	0	1/2	1/2

astfel, factorul de structură va fi dat de expresia,

$$F(hkl) = f\{1 + \exp[-\pi i(k+1)] + \exp[-\pi i(1+h)] + \exp[-\pi i(k+h)]\}. \qquad (2.6.15)$$

Dacă toţi h, k şi l sunt pari sau impari, atunci $F(hkl) = 4f \neq 0$. În cazul când numai unul din indici este par, atunci $F(hkl)=0$ şi nu avem reflexii de pe planele respective.

- Reţeaua cubică cu volum centrat şi atomi diferiţi. Să considerăm, de exemplu, cristalul de CsCl. Dacă atomul de Cs se află în originea celulei elementare, iar atomul de Cl în centrul celulei elementare, atunci coordonatele celor doi atomi vor fi,

j	x_j	y_j	z_j
1	0	0	0
2	1/2	1/2	1/2

iar factorii de formă atomici vor fi f_1 şi f_2 . Astfel, factorul de structură (2.6.15) va avea expresia,

$$F(hkl) = f_1 + f_2 \cdot \exp\left[-\pi i(h+k+l)\right] ,$$

de unde rezultă că pentru $h + k + l$ =*par*, avem $F(hkl) = f_1 + f_2$, iar pentru $h + k + l$ = *impar*, *avem* $F(hkl) = f_1 - f_2$, *astfel că* $F(hkl) \neq 0$, *dar unele plane dau linii intense, altele mai slabe.*

2.7. FACTORUL DE TEMPERATURĂ

În paragrafele precedente, corpul cristalin a fost considerat ca fiind o structură perfect ordonată, ce rezultă din translatarea pe trei direcţii necoplanare, cu perioadele a, b şi c, a unui model de bază construit din unul sau mai mulţi atomi. Agitaţia termică, prezentă la orice temperatură şi în orice corp cristalin, impune o corectare a modelului utilizat pentru reţeaua cristalină. Datorită agitaţiei termice atomii se deplasează în permanenţă în jurul poziţiilor de echilibr. Aceste deplasări sunt de ordinul de mărime al distanţelor interatomice. Atât variaţiile în timp în jurul poziţiilor de echilibru cât şi distribuţia lor în volumul cristalului, la un moment dat, nu sunt corelate în nici un fel. Astfel, pentru cristalul considerat, este de aşteptat ca agitaţia termică să producă o modificare a imaginii de difracţie. Această modificare se va concretiza într-o diminuare a intensităţii maximelor de difracţie şi într-o creştere a intensităţii radiaţiei împrăştiate incoerent În expresiile intensităţilor, obţinute în paragrafele precedente pentru maximele de difracţie, trebuie introdus un factor care să reprezinte contribuţia agitaţiei termice. Acest factor poartă denumirea de *factorul de temperatură*..

Pentru a găsi expresia factorului de temperatură vom presupune că poziţia instantanee a atomului care oscilează este descrisă de vectorul de poziţie,

$$\vec{\rho}(t) = \vec{\rho_o} + \vec{u}(t) , \qquad (2.7.1)$$

unde $\vec{\rho_o}$ este poziţia de echilibru, iar $\vec{u}(t)$ este amplitudinea oscilaţiilor, considerată a fi mică. Dacă atomii oscilează independent, atunci, pentru amplitudinea undei difractate, putem scrie,

$$<\vec{A}> = \vec{A}_o \cdot <\exp(-t\vec{u}\cdot\vec{g})>, \qquad (2.7.2)$$

unde $\vec{g}$ (vector al reţelei reciproce) reprezintă variaţia vectorului de undă datorită difracţiei, iar <...> înseamnă medierea cu ajutorul statisticii Boltzmann. Existenţa factorului $\vec{A}_o$ în (2.7.2) ne asigură că toate liniile de difracţie vor fi înguste, iar factorul eponenţial ($<\exp(-t\vec{u}\cdot\vec{g})>$), reduce intensitatea lor. Deoarece $\vec{u}(t)$ este mic, putem dezvolta în serie factorul exponenţial din (2.7.2),

$$<\exp(-t\vec{u}\cdot\vec{g})> = 1 - t<\vec{u}\cdot\vec{g}> - \frac{1}{2}<\vec{u}\cdot\vec{g}>^2 + \ldots \qquad (2.7.3)$$

Cum $<\vec{u}\cdot\vec{g}> = 0$, deoarece $\vec{u}$ reprezintă o mişcare termică dezordonată şi necorelată cu direcţia lui g, rezultă că,

$$<\exp(-t\vec{u}\cdot\vec{g})> = 1 - \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{3}<u^2>\cdot g^2 + \ldots \; . \qquad (2.7.4)$$

Factorul $\frac{1}{3}$ apare ca rezultat al medierii geometrice pe cele trei dimensiuni, deoarece este implicată numai componenta lui $\vec{u}$ de-a lungul lui $\vec{g}$. Este util să observăm că funcţia,

$$\exp\left[-\frac{1}{6}\cdot<u^2>\cdot g^2\right] = 1 - \frac{1}{6}\cdot<u^2>\cdot g^2 + \ldots \; , \qquad (2.7.5)$$

are aceeaşi dezvoltare în serie ca şi funcţia (2.7.3) sau (2.7.4). Se poate arăta că, pentru un oscilator armonic, toţi termenii din seriile (2.7.3) şi (2.7.5) sunt identici. Intensitatea liniilor de difracţie, în acest caz, va fi dată de relaţia,

$$I = <|A^2|> \; ,$$

sau, dacă ţinem cont de (2.7.2) şi (2.7.5), vom avea,

$$I = I_o \cdot \exp\left(-\frac{1}{3}\cdot<u^2>\cdot g^2\right) , \qquad (2.7.6)$$

unde I_o este intensitatea radiaţiilor difractate de reţeaua cristalină rigidă, tratată anterior. Factorul exponenţial este cunoscut sub denumirea de *factorul Debye-Waller*. În relaţiile de mai sus $<u^2>$ este media pătratică a deplasării unui atom.

Energia potenţială medie a unui oscilator armonic tridimensional clasic este $\frac{3}{2}k_oT$ (aici k_o este constanta lui Boltzmann) şi deci putem scrie,

$$< U > = \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot < u^2 > = \frac{1}{2} \cdot M \omega^2 < u^2 > = \frac{3}{2} k_o T \ , \qquad (2.7.7)$$

unde γ este constanta cvasielastică, M este masa unui atom, iar ω este frecvenţa oscilatorului. Din (2.7.7) obţinem,

$$< u^2 > = \frac{3 k_o T}{M \omega^2} \ ,$$

şi introducând această valoare în (2.7.6), pentru intensitatea radiaţiei difractate, obţinem,

$$I(hkl) = I_o \cdot \exp\left[- \frac{k_o T g^2}{M \omega^2} \right] \ , \qquad (2.7.8)$$

unde h, k şi l sunt componentele vectorului $\vec{g} = h\vec{b_1} + k\vec{b_2} + l\vec{b_3}$. Acest rezultat este clasic şi constituie o bună aproximaţie la temperaturi înalte.

Pentru oscilatorii cuantici, mărimea $< u^2 >$ nu se anulează nici la T=0. Astfel, la temperaturi joase vor contribui, în principal, aşa numitele vibraţii de zero ale reţelei cristaline, care au energia $\frac{3}{2} \hbar \omega$. Aceasta este energia unui oscilator armonic cuantic, tridimensional, în starea fundamentală, raportată la energia de repaus a aceluiaşi oscilator, dar clasic. Deoarece jumătate din energia unui oscilator o reprezintă energia potenţială, relaţia (2.7.7) ne va da pentru energia potenţială medie a stării fundamentale,

$$< U > = \frac{1}{2} \cdot M \omega^2 \cdot < u^2 > = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} \cdot \hbar \omega \ , \qquad (2.7.9)$$

sau,

$$< u^2 > = \frac{3 \hbar}{2 M \omega^2} \ . \qquad (2.7.10)$$

Introducând (2.7.10) în (2.7.6), rezultă că intensitatea radiaţiilor difractate nu depinde de temperatură, adică

$$I = I_o \exp\left(- \frac{\hbar g^2}{2 M \omega} \right) \ . \qquad (2.7.11)$$

CAPITOLUL III

ELEMENTE DE CRISTALOCHIMIE. LEGĂTURI CHIMICE

3.1. FAZA CONDENSATĂ CA ANSAMBLU DE ATOMI

Dezvoltarea teoriei benzilor energetice a solidului a adus o contribuţie importantă la înţelegerea proprietăţilor fizice ale semiconductorilor cristalini. Această teorie este un rezultat direct al aplicării aparatului mecanicii cuantice la un sistem fizic, format din atomi (sau grupuri de atomi), care sunt ordonaţi în spaţiu şi au proprietăţi de simetrie bine definite. Prin urmare, la baza teoriei clasice a solidului stă ideea că ordinea la distanţă joacă un rol determinant. Cu toate acestea, descoperirea semiconductorilor lichizi şi amorfi a demonstrat convingător că proprietăţile semiconductoare ale unei substanţe sunt determinate, în primul rând, de natura legăturilor chimice ale fiecărui atom cu vecinii cei mai apropiaţi. Astfel, proprietăţile fizice ale unei substanţe sunt determinate, în mod prioritar, de ordinea în apropiere, care este stabilită prin natura legăturilor chimice.

Faza condensată a materiei se caracterizează prin aceea că fiecare atom interacţionează cu vecinii de ordinul întâi, care se află la distanţe bine determinate. El interacţionează şi cu vecinii de ordinul doi, trei, etc.,

fie direct, fie prin intermediul vecinilor de ordin inferior. De aici rezultă ideea importantă că formarea fazei solide este un rezultat al interacţiunii colective a atomilor.

O serie de noţiuni ca legatură chimică, valenţă, potenţialul de ionizare şi afinitatea electronică au o importanţă deosebită în înţelegerea formării structurilor cristaline. În cristal, însă, trebuie luată în consideraţie interacţiunea întregului ansamblu de particule. Să luăm, de exemplu, cristalul simplu de NaCl. Dacă scriem formula lui (în acord cu valenţele atomilor constituenţi şi ionii de Na^+ şi respectiv, Cl^-) ca Na^+Cl^-, noi obţinem moleculele de Na^+Cl^- din care s-ar părea că trebuie să fie constituit cristalul. În realitate, în structura NaCl, cât şi în majoritatea cristalelor ionice, covalente sau metalice nu există nici un fel de molecule, iar formula NaCl se realizeaza sub forma unei împachetări a atomilor cu un înalt grad de simetrie în care fiecare atom de un anumit tip este înconjurat de alţi 6 vecini de ordinul întâi de un alt tip, 12 vecini de ordinul doi, de acelaşi tip, etc. Pe de altă parte, într-o serie de cristale există molecule sau grupări stabile de atomi, care îşi păstrează particularităţile. Astfel de situaţii presupun existenţa unor forţe mai slabe, care să asigure legarea acestor grupări de atomi în structuri cristaline. Între aceste două situaţii limită există o multitudine de situaţii intermediare.

Calcularea şi prevederea unui anumit tip de structură cristalină constituie probleme destul de complexe. Cu toate acestea, utilizând rezultatele din chimie cu privire la interacţiunile dintre orbitalii atomici cât şi cele din mecanica cuantică asupra naturii interacţiunilor dintre atomi şi nu în ultimul rând, rezultatele obţinute din analiza structurală, pot fi formulate o serie de legi care guvernează formarea structurilor cristaline. Unele din aceste legi sunt fundamentate teoretic riguros şi sunt exprimate prin relaţii cantitative, iar altele au un caracter semiempiric sau calitativ. Rezolvarea acestui complex de probleme experimentale şi teoretice, care formează obiectul cristalochimiei, ne permite descifrarea şi explicarea particularităţilor structurilor cristaline cât şi calcularea şi prevederea unor proprietăţi fizice.

În acest capitol vom prezenta principiile generale care stau la baza formării legăturilor chimice cât şi realizarea lor în structurile cristaline. După ce vom analiza tipurile fundamentale de legături chimice în starea condensată a materiei vom puncta principalele particularităţi ale legăturilor chimice în cristalele semiconductoare.

Legătura chimică dintre atomi în molecule şi în cristale se realizează pe seama electronilor periferici. De aceea, cu toate că atomii în cristal se deosebesc mai mult sau mai puţin de atomii liberi, aceste deosebiri le

găsim numai în structura orbitelor periferice. Interacţiunea orbitelor periferice şi modificarea structurii lor, redistribuirea electronilor de la un atom la altul sau în "gazul electronic" al cristalului sunt câteva din posibilităţile pe baza cărora se poate realiza o descriere aproximativă a atomilor şi electronilor, care formează un tip sau altul de structură cristalină. Chiar şi în cazul legăturii ionice simple, când ionii cu sarcini electrice de semne opuse se atrag, trebuie mai întâi explicat din ce motive pentru un anumit tip de atomi este mai avantajos să cedeze un electron şi să devină cation, iar pentru un alt tip de atomi este mai avantajos să primească un electron şi să devină anion. Mai departe se pune problema realizării echilibrului dintre forţele de atracţie şi forţele de respingere.

Stabilitatea orbitelor interne ale atomilor sau stabilitatea relativă a orbitelor periferice cât şi tendinţa de formare a unor stări stabile prin realizarea de legaturi chimice în molecule şi cristale constituie punctele de plecare cu care cristalochimia începe analiza posibilităţilor de aranjare spaţială a atomilor. Din aceste motive, la început, să ne reamintim câteva noţiuni legate de structura atomilor.

3.2. STRUCTURA ATOMILOR ŞI SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR .

3.2.1. ATOMUL DE HIDROGEN

Electronii din atomul cu numărul de sarcină Z se află în câmpul coulombian cu simetrie sferică, creat de sarcina +Ze a nucleului şi interacţionează unii cu alţii datorită forţelor electrostatice. Stările staţionare ale electronilor în atom sunt descrise cu ajutorul ecuaţiei lui Schrödinger,

$$H\Psi = E\Psi \quad ,$$

şi satisfac principiul lui Pauli. Funcţia de undă, $\Psi(x, y, z)$, obţinută din rezolvarea ecuaţiei lui Schrödinger este, în general, complexă, iar pătratul modulului $|\Psi|^2 = \Psi \cdot \Psi^*$ reprezintă probabilitatea de a găsi electronii în vecinătatea punctului $\vec{r}(x, y, z)$, adică densitatea de sarcină electronică a atomului.

În cazul atomului de hidrogen Z=1, iar potenţialul de interacţiune este,

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\,\varepsilon_o\, r} \quad ,$$

astfel că ecuaţia Schrödinger va avea forma ,

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m_o}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\,\varepsilon_o\, r}\right)\Psi(r,\theta,\varphi) + E\,\Psi(r,\theta,\varphi) = 0 \quad , \qquad (3.2.1)$$

cu soluţiile,

$$\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\cdot Y_{lm}(\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\cdot\Theta_{lm}(\theta)\cdot\Phi_m(\varphi) \quad , \qquad (3.2.2)$$

care sun caracterizate de numerele cuantice n (numărul cuantic principal), l (numărul cuantic orbital) şi m, (numărul cuantic magnetic). Valorile proprii ale energiei sunt date de expresia,

$$E_n = -\frac{m_o\, e^4\, Z}{2\hbar^2\,(4\pi\,\varepsilon_o)m^2}\cdot\frac{1}{n^2} \quad . \qquad (3.2.3)$$

Funcţiile de undă Ψ ale electronului în atomul de hidrogen sau ale electronilor din atomul cu mai mulţi electroni, prin analogie cu orbitele Bohr, se numesc *orbitali atomici* (OA). Rezultatele obţinute în cazul atomului simplu de hidrogen ne permit nu numai o descriere calitativă a celorlalţi atomi ci şi o punte de legătură spre înţelegerea caracterului de benzi a spectrului energetic al electronilor în cristale. Celor trei grade de libertate ale electronului le corespund trei numere cuantice, care pot avea valori în limitele:

$$\begin{cases} \textit{numărul cuantic principal} & n = 1,2,3,.. \\ \textit{numărul cuantic orbital} & l = 0,1,2,...,(n-1), \\ \textit{numărul cuantic magnetic} & m = 0 \pm 1, \pm 2,... \pm l. \end{cases} \qquad (3.2.4)$$

Pentru o anumită valoare a numărului cuantic principal n sunt posibile n^2 funcţii de undă pentru care energia (3.2.3) este aceeaşi. La un nivel n de energie degenerarea este de gradul n^2.

Funcţia de undă Ψ_{nlm} constă dintr-o parte radială,

$$R_{nl} = \frac{-2}{n^2}\cdot\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2}\cdot\left[\frac{(n-l-1)!}{|(n+l)!|^3}\right]^{1/2}\cdot e^{\zeta/2}\cdot\zeta^l\cdot L_{n+l}^{2l+1}(\zeta) \qquad (3.2.5)$$

unde cu $L_{n+l}^{2l+1}(\zeta)$ s-au notat polinoamele Laguerre asociate.

$$L_{n+l}^{2l+1}(\zeta) = -\frac{(n+1)!}{(n-l-1)!} \cdot e^{\zeta} \cdot \zeta^{-(2l+1)} \cdot \frac{d^{n-l-1}}{d\zeta^{n-l-1}}\left(e^{-\zeta} \cdot \zeta^{n+1}\right) \cdot \quad (3.2.6)$$

şi o parte unghiulară,

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}\right]^{1/2} \cdot e^{im\varphi} \cdot P_l^m(\cos\theta) \cdot \quad (3.2.7)$$

unde polinoamele Legendre asociate,

$$P_l^m(\cos\theta) = (\sin\theta)^{|m|} \cdot \frac{(-1)^l}{2^l l!} \cdot \frac{d^{l+|m|}}{(d\cos\theta)^{l+|m|}}\left(1-\cos^2\theta\right). \quad (3.2.8)$$

În relaţiile de mai sus s-a utilizat notaţia $\zeta = (2Zr/na_o)$, unde

$$a_o = 4\pi\varepsilon_o(\hbar^2/m_o e^2) = 0{,}529177 \cdot 10^{-10}\,\text{m}.$$

Pentru câteva valori ale numerelor cuantice n, l şi m, în tabelul 3.1, sunt date funcţiile $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ şi $R_{nl}(r)$, unde s-au făcut notaţiile:

$$\sigma = (Zr/a_o) \text{ şi } A = (Z/a_o)^{3/2}.$$

Funcţiile de undă proprii $\Psi = Y_{lm} \cdot R_{nl}$ constituie echivalentul din mecanica cuantică pentru orbitele clasice ale electronului din atomul de hidrogen (Z=1). Din aceste motive funcţiile Ψ_{nlm} se mai numesc şi orbitali care, pentru a fi deosebiţi de orbitalii asociaţi moleculeelor, sunt numiţi *orbitali atomici (OA)*. Legătura dintre orbitalii atomici şi traiectoriile electronilor decurge din analiza distribuţiei sarcinii electronice în jurul nucleului atomic. Aşa cum s-a subliniat, expresia $\Psi_{nlm} \cdot \Psi^*_{nlm} \cdot d\tau$ reprezintă probabilitatea ca electronul să se găsească în elementul de volum,

$$d\tau = r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi.$$

Atribuind electronului o distribuţie de sarcină spaţială să determinăm mai întâi probabilitatea ca electronul să se afle la o distanţă cuprinsă între r şi $r + dr$ faţă de nucleu, indiferent de unghiurile θ şi φ. În acest caz se integrează expresia $\Psi\,\Psi^*\,d\tau$ în raport cu unghiurile θ şi φ şi se obţine,

$$D_{nl}(r)\,dr = 4\pi r^2 R_{nl}^2(r)\,dr.$$

Tabelul 3.1

n	l	m	$Y_{l.m}$	$R_{n.l}$	Starea
1	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$2Ae^{-\sigma}$	1s
2	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$\frac{A}{\sqrt{2}}\cdot\left(1-\frac{\sigma}{2}\right)\cdot e^{-\sigma/2}$	2s
	1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cdot\cos\theta$	$\frac{A}{2\sqrt{6}}\cdot\sigma\cdot e^{-\sigma/2}$	2p
		±1	$\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\cdot\sin\theta\cdot e^{\pm i\varphi}$		
3	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$\frac{2A}{\sqrt{27}}\cdot\left(1-\frac{2\sigma}{3}+\frac{2\sigma^2}{27}\right)\cdot e^{-\sigma/3}$	3s
	1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cdot\cos\theta$	$\frac{8A}{27\cdot\sqrt{6}}\cdot\left(1-\frac{\sigma}{6}\right)\cdot e^{-\sigma/3}$	3p
		±1	$\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\cdot\sin\theta\cdot e^{\pm i\varphi}$		
	2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}\cdot(\cos^2\theta-1)$	$\frac{4A}{81\cdot\sqrt{30}}\cdot\sigma^2\cdot e^{-\sigma/3}$	3d
		±1	$\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}\cdot\sin\theta\cos\theta\cdot e^{\pm i\varphi}$		
		±2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2}\cdot e^{\pm i\varphi}$		

unde,

$$D_{nl}(r) = 4\pi r^2 R_{nl}^2(r), \qquad (3.2.9)$$

reprezintă densitatea de sarcină radială. De exemplu, pentru stările 1s, 2s, şi 2p, densităţile radiale de sarcină vor fi date de expresiile ,

$$D_{10} = \left(\frac{4\pi e}{a_o}\right) \cdot 4 \cdot \left(\frac{r}{a_o}\right)^2 \cdot e^{-(2r/a_o)}$$

$$D_{20} = \left(\frac{4\pi e}{a_o}\right) \cdot \frac{1}{8} \cdot \left(\frac{r}{a_o}\right)^2 \cdot \left(2 - \frac{r}{a_o}\right) \cdot e^{-(r/a_o)}, \qquad (3.2.10)$$

$$D_{21} = \left(\frac{4\pi e}{a_o}\right) \cdot \frac{1}{24} \cdot \left(\frac{r}{a_o}\right)^4 \cdot e^{-(r/a_o)}$$

În figura 3.1 este reprezentată densitatea radială a "norului electronic" (exprimată în unităţi $4\pi e/a_o$) în funcţie de distanţa r

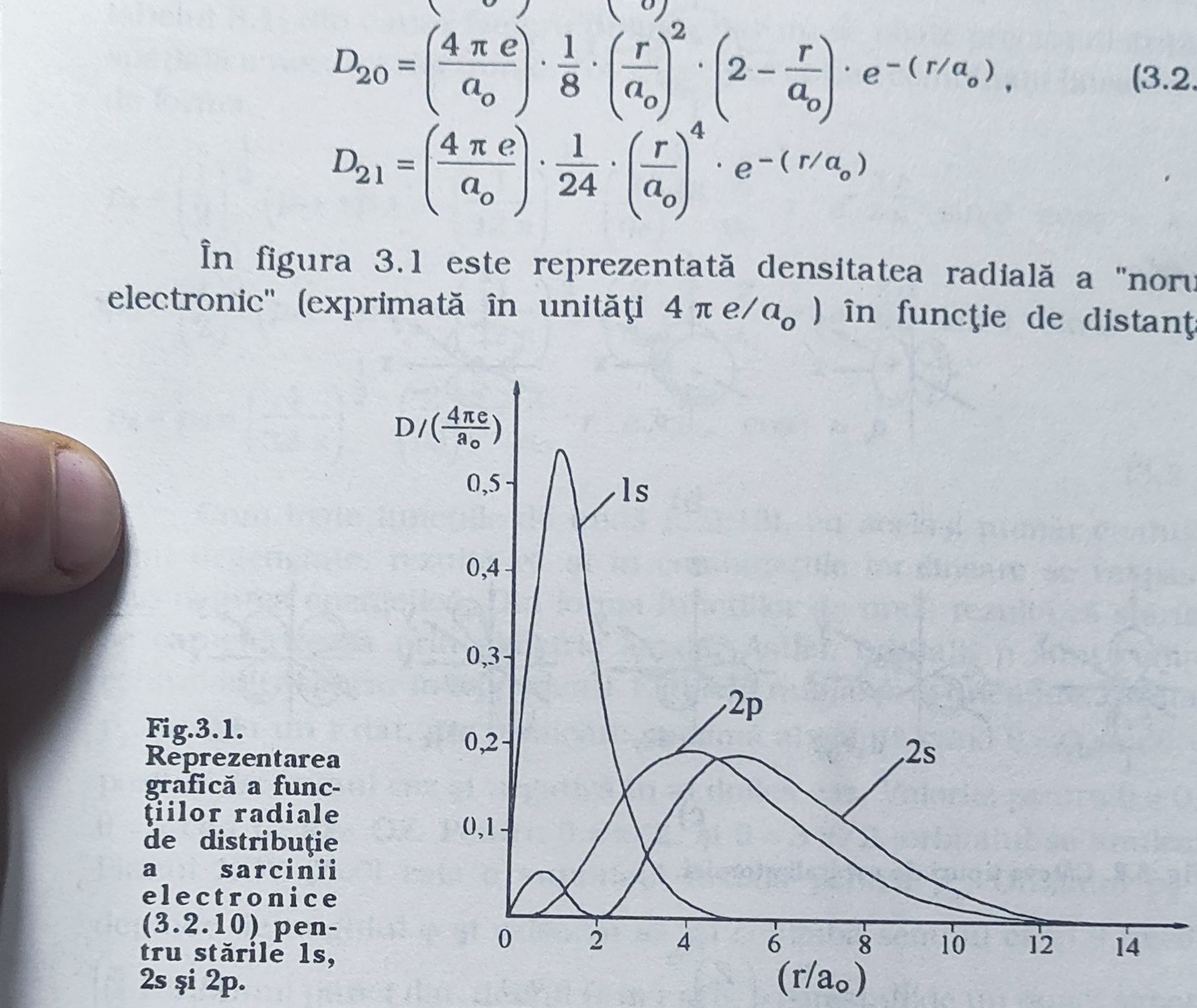


Fig.3.1. Reprezentarea grafică a funcţiilor radiale de distribuţie a sarcinii electronice (3.2.10) pentru stările 1s, 2s şi 2p.

(exprimată în unităţi a_o). Din figura 3.1 se poate observa că pentru stările 1s şi 2p curbele prezintă un singur maxim la distanţa a_o şi respectiv, $4a_o$. Acest rezultat reflectă, într-o anumită formă, legătura dintre teoria cuantică clasică şi mecanica cuantică.

Orbitalii atomici au o importanţă deosebită în studiul legăturilor chimice. După cum l = 0, 1, 2,..., vom deosebi orbitali *s*, *p*, *d*, *f*,..... Pentru o valoare dată a numărului cuantic, *n*, există un singur orbital s cu funcţiile de undă Ψ_{1s} , Ψ_{2s} , ... şi cum ele nu depind de unghiurile θ şi φ rezultă că atât orbitalii s cât şi densităţile radiale de sarcină corespunzătoareausimetriesferică(fig.3.2a).

Aşa cum rezultă din tabelul 2.1, orbitalii Ψ_{1s} şi Ψ_{2s} au expresiile.

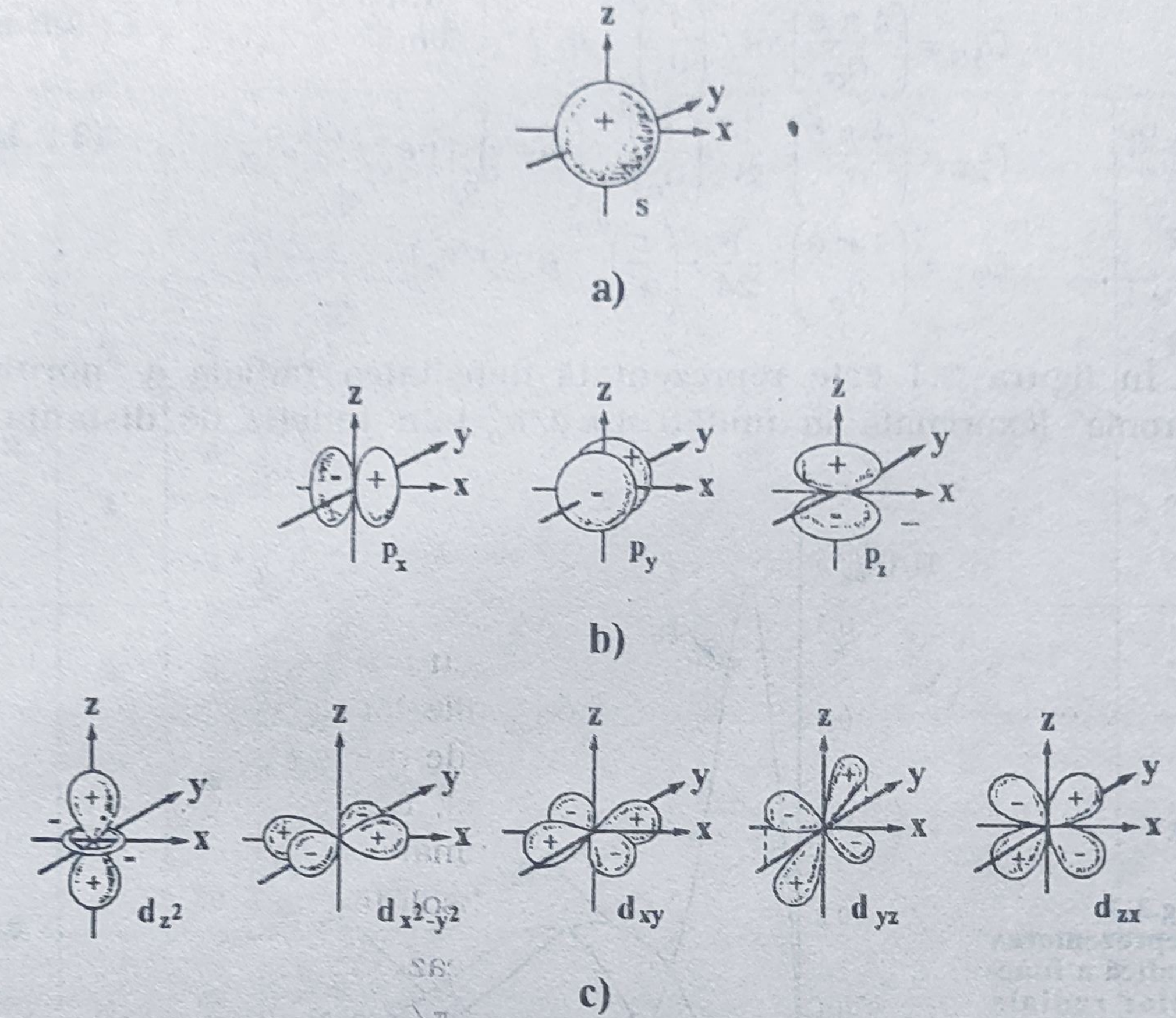


Fig. 3.2. Câteva tipuri de orbitali atomici.

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-(r/a_0)}, \qquad (3.2.11)$$

şi respectiv,

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{32\,\pi}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \cdot e^{-(r/2a_0)} \qquad (3.2.12)$$

Orbitalul Ψ_{1s} este întotdeauna pozitiv în timp ce orbitalul Ψ_{2s} poate fi şi negativ. Se spune că Ψ_{2s} are un nod reprezentat prin sfera pe care orbitalul se anulează ($r = 2a_0/Z$). În interiorul sferei este pozitiv iar în afara sferei este negativ. În general, un orbital ns are (n-1) noduri radiale (sfere nodale). Când n creşte, orbitalii devin tot mai difuzi.

Dacă n = 2 şi l = 1, rezultă trei orbitali p, după cum m ia valorile +1, 0, sau -1 şi sunt notaţi cu p_+ , p_0 sau p_{-1}. Aşa cum se poate observa din tabelul 3.1, din cauza factorului imaginar nu se poate preciza distribuţia spaţială a norului electronic. Totuşi, se pot obţine combinaţii lineare reale de forma,

$$p_x = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(p_{+1} + p_{-1}\right) = \left(\frac{1}{32\,\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{Z}{a_o} \cdot r \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_o}} \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi \approx x$$

$$p_y = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(p_{+1} - p_{-1}\right) = \left(\frac{1}{32\,\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{Z}{a_o} \cdot r \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_o}} \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi \approx y$$

$$p_z = p_o = \left(\frac{1}{32\,\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{Z}{a_o} \cdot r \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_o}} \cdot \cos\theta \approx z \qquad (3.2.13)$$

Cum toate funcţiile de undă (3.2.13), cu acelaşi număr cuantic l, sunt degenerate, rezultă că şi în combinaţiile lor lineare se va păstra degenerarea energetică. Din forma funcţiilor de undă rezultă că stările p se caracterizează prin simetrie axială. Astfel, orbitalii p sunt complet echivalenţi şi linear independenţi. Ei diferă numai prin orientare. Orbitalul p_z, pentru un r dat, are o valoare maximă absolută când $\theta = 0$ sau $\theta = \pi$, pozitivă în primul caz şi negativă în al doilea caz. Valorile pentru $\theta = 0$ şi $\theta = \pi$ cad pe axa OZ. Pentru $\theta = \pi/2$, şi $\theta = 3\,\pi/2$, orbitalul se anulează. Planul XOY (Z=0) este o suprafaţă nodală pentru p_z. Orbitalul p_z nu depinde de unghiul φ şi valoarea sa îşi schimbă semnul când θ trece în $\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)$. Unui punct dat, definit prin r şi θ, îi corespunde un punct simetric în raport cu planul XOY. Deci orbitalul p_z este antisimetric în raport cu acest plan. Orbitalii p_x şi p_y au forme asemănătoare (fig.3.2b). Pentru p_x , planul YOZ (x = 0) este suprafaţa nodală, iar pentru p_y, planul XOZ (y = 0) este suprafaţa nodală. Pe orbitalii din figura 3.2b sunt marcate regiunile în care funcţiile Ψ sunt pozitive ori negative.

Lui n = 3 îi corespund 9 orbitali din care unul s, trei *p* şi cinci *d*. Orbitalii *d* se obţin când l = 2, iar *m* = 0, ±1, ±2 şi se notează cu d_{+2} , d_{+1} , d_0 , d_{-1} şi d_{-2} . Utilizând funcţiile de undă din tabelul 3.1 se pot obţine uşor combinaţiile lineare reale, unde s-au utilizat din nou notaţiile $A = (Z/a_o)^{3/2}$, iar $\sigma = (Zr/a_o)$.

$$d_{z^2} = d_0 = \frac{A}{81 \cdot \pi^{1/2}} \cdot \sigma^2 \cdot e^{-(\sigma/3)} \cdot (3\cos^2\theta - 1) \ ,$$

$$d_{xz} = \frac{d_{+1} + d_{-1}}{2^{1/2}} = \frac{A}{81} \cdot \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \sigma^2 \cdot e^{(\sigma/3)} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot \cos\varphi \ ,$$

$$d_{yz} = \frac{d_{+1} + d_{-1}}{2^{1/2}} = \frac{A}{81} \cdot \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \sigma^2 \cdot e^{-(\sigma/3)} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot \sin\varphi \ , \qquad (3.2.14)$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{d_{+2} + d_{-2}}{2^{1/2}} = \frac{A}{81} \cdot \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \cdot \sigma^2 \cdot e^{-(\sigma/3)} \cdot \sin^2\theta \cdot \cos 2\varphi \ ,$$

$$d_{xy} = \frac{d_{+2} - d_{-2}}{2^{1/2}} = \frac{A}{81} \cdot \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \cdot \sigma^2 \cdot e^{-(\sigma/3)} \cdot \sin^2\theta \cdot \sin 2\varphi \ .$$

Orbitalii (3.2.14) sunt reprezentaţi în figura 3.2c, unde se poate observa că sunt formaţi din câte patru regiuni, ale căror semne alternează. Vom trece peste orbitalii f, g,..., care au o structură complicată şi sunt mai rar utilizaţi.

3.2.2. ATOMUL CU MAI MULŢI ELECTRONI

Problema determinării nivelelor energetice ale electronilor în atomul cu mai mulţi electroni se complică foarte mult datorită efectului de ecranare a nucleului de către păturile electronice interne ale atomului cât şi datorită interacţiunii dintre electroni. În aceste condiţii ecuaţia lui Schrödinger pentru atomul cu mai mulţi electroni nu se mai poate rezolva riguros şi se apelează la metode aproximative. Pentru atomii uşori se utilizează, de regulă, metoda Hartee-Fock în timp ce pentru atomii grei se obţin rezultate mai bune prin metoda Thomas-Fermi.

Pentru o descriere calitativă a nivelelor energetice într-un atom cu mai mulţi electroni putem analiza atomul ca un sistem cvasicentral. Într-adevăr, sarcina pozitivă a nucleului +Ze este concentrată într-un volum mic cu diametrul de ordinul a 10^{-13}cm iar sarcina negativă a electronilor, -Ze, este "difuzată" (cu densitatea mică) într-un volum mult mai mare, cu diametrul de ordinul a 10^{-8}cm. Din aceste motive energia potenţială a electronilor este determinată, în principal(~70%), de interacţiunea lor cu nucleul. La fel ca şi în cazul atomului de hidrogen cu un singur electron, stările electronilor sunt caracterizate de trei numere cuantice n, l şi m, care au aceeaşi semnificaţie.

Dispunerea electronilor în atomi trebuie să reflecte proprietăţile periodice ale acestora. La periodicitatea proprietăţilor fizico-chimice se impune o alternare periodică în gruparea electronilor din învelişul electronic al atomilor. Pentru a înţelege legea periodicităţii suntem conduşi

la ideea că electronii din învelişul electronic al atomilor sunt aşezaţi în straturi, electronii care au acelaşi număr cuantic principal formând un *strat*. La valorile succesive ale numărului cuantic principal n corespund straturi ale căror denumiri sunt legate de terminologia utilizată în spectroscopia razelor X:

n	1	2	3	4	5
Stratul	**K**	**L**	**M**	**N**	**O**

Electronii cu aceeaşi valoare a numărului cuantic l constituie o grupă. Când este completată, grupa conţine 2(2l+1) electroni echivalenţi.

Un strat complet conţine $2n^2$ electroni. Dacă periodicitatea elementelor s-ar oglindi riguros în formarea de straturi electronice complete, atunci, la fiecare valoare a numărului cuantic n, ar corespunde câte o perioadă, deoarece prin trecerea de la un element la altul numărul electronilor (şi numărul de ordine) creşte cu o unitate. Astfel, după cum rezultă din ultima coloană a tabelului 3.2, primele patru perioade din clasificarea periodică ar trebui să aibă 2, 8, 18, şi respectiv 32 electroni. În realitate găsim că primele patru perioade sunt formate din 2, 8, 8 şi respectiv, 18 elemente. Astfel, numai primele două perioade coincid cu formarea de straturi electronice complete.

Tabelul 3.2

n	l = 0	1	2	3	4	Numărul $2n^2$
1	2					2
2	2	6				8
3	2	6	10			18
4	2	6	10	14		32
5	2	6	10	14	18	50

Prima perioadă, pentru care n = 1, începe cu hidrogenul şi sfârşeşte cu heliul. Cum n = 1 şi l = 0, atomul de hidrogen se găseşte în starea 1s, iar cel de heliu în starea $1s^2$, exponentul 2 indicând numărul de electroni s. Odată cu heliul stratul K este completat.

Perioada a doua începe cu litiul, odată cu stratul L şi se încheie cu elementul neon. Structurii electronice a elementelor din această perioadă îi revin stările: Li ($1s^2 2s$), Be ($1s^2 2s^2$), B ($1s^2 2s^2 2p$), C($1s^2 2s^2 2p^2$), N ($1s^2 2s^2 2p^3$),O ($1s^2 2s^2 2p^4$), F ($1s^2 2s^2$ $2p^5$), Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$). La neon stratul L, format din grupele s^2 şi p^6, este complet.

Completarea straturilor electronice următoare este mai complicată. Ca şi mai înainte, electronii tind să ocupe stări cu energie minimă. La atomii cu mulţi electroni, energia nu depinde însă numai de numărul cuantic principal n ci şi de l, ceea ce determină o anumită ordine în completarea grupelor. Pentru un număr cuantic n dat, energia este cu atât mai mică cu cât l este mai mic. De aceea întâlnim cazuri când înainte de a trece la completarea unui strat prin ocuparea unei grupe l mare, electronii încep aşezarea într-un nou strat cu număr cuantic n mare dar într-o grupă cu număr cuantic l mai mic.

A treia perioadă din sistemul periodic al elementelor începe cu Na şi cu formarea stratului M. Structurile electronice ale elementelor din această perioadă sunt: Na ($1s2s^2 2p^6 3s^2$), Mg ($1s2s^2 2p^6$ $3s^2$), etc. Ultimul electron (al 11-lea) din învelişul electronic al sodiului se află în starca 3s, ceea ce concordă atât cu datele spectroscopice cât şi cu proprietăţile sale chimice. Sodiul este un metal alcalin asemănător cu litiul. În continuare, completarea stratului M decurge normal până la argon, inlusiv. În învelişul său electronic $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, format din 18 electroni, stratul exterior este identic cu stratul exterior al neonului. De aici rezultă şi proprietăţile de gaz inert ale argonului, asemănătoare cu cele ale neonului.

Cu electronul următor (al 19-lea), care revine potasiului, ne-am aştepta să înceapă construirea grupei 3d. În realitate, cu acest electron începe formarea stratului cu n = 4, iar învelişul electronic al potasiului devine $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$. Energia electronului 4s este mai mică decât a unui electron 3d. Perioada a treia din sistemul periodic al elementelor urmează deci să se restrângă tot la 8 elemente ca şi perioada precedentă şi să sfârşească cu argonul.

Cu potasiul începe a patra perioadă şi deci formarea stratului electronic N. Electronul exterior 4s, din învelişul electronic, conferă potasiului proprietăţi fizice şi chimice asemănătoare proprietăţilor litiului şi sodiului. Potasiul este un metal alcalin.

Calciul completează grupa $4s^2$. Odată cu scandiul începe completarea grupei d. Energiile electronilor 4s şi 3d sunt apropiate, ceea ce facilitează concurenţa între cele două stări. La zinc, grupa $3d^{10}$ este completă şi, odată cu galiul, începe formarea grupei $4p^6$. Completarea

grupei $4p^6$ se încheie la criptonul, element cu care se termină şi a patra perioadă, formată din 18 elemente. Elementele care se află între Ga şi Kr sunt asemănătoare cu cele cuprinse între B şi Ne.

Formarea stratului O (n = 5) începe cu rubidiul, iar constituirea grupei 4d urmează să se reia după completarea grupei 5s . Din nou are loc o concurenţă între stările 4d şi 5s. Trebuie observat că, la majoritatea elementelor pentru care se completează grupa 4d, în grupa 5s se află un singur electron. În acest caz energia electronilor 4d este inferioară energiei 5s. A cincea perioadă are tot 18 elemente şi se încheie cu xenonul în care ultimul strat este format din subgrupele s^2p^6 ca şi la cripton, argon şi neon.

Începând cu cesiul are loc formarea stratului P (n = 6). Ca şi la celelalte metale alcaline electronul exterior 6s al cesiului se află în starea s. La elementele următoare distribuţia electronilor pe grupe este şi mai complicată din cauza concurenţei dintre stările 6s, 5d şi 4f. La bariu se completează grupa 6s , iar la lantan unul dintre electroni intră în subgrupa 5d.

Mai departe, începând cu ceriul are loc constituirea grupei 4f în timp ce grupele exterioare rămân aceleaşi. Cum proprietăţile fizice şi chimice depind de electronii din aceste grupe rezultă că numai aşa se poate explica asemănarea pregnantă a celor 14 elemente, de la ceriu la luteţiu, denumite şi elemente ale pământurilor rare .

Completarea grupei 5d se continuă de la hafniu la aur cu preferinţă pentru formarea grupei 5d . La aur observăm un singur electron s. De la taliu la radon se completează şi grupa 6p , astfel că, în ultimul strat al acestui element, găsim structura electronică s^2p^6 , ca şi la celelalte gaze inerte. Radonul încheie a şasea perioadă din sistemul periodic al elementelor, formată din 32 elemente .

În continuare urmează elementul franciu cu care începe formarea stratului Q (n = 7) prin electronul 7s. Are loc apoi concurenţa dintre stările 7s, 6d şi 5f, dar, spre deosebire de cazul precedent, tendinţa de completare a grupei 5f este mai puţin pronunţată. După actiniu începe o a doua grupă de elemente ale unor pământuri rare, caracterizate prin completarea grupei 5f, din care fac parte elementele Th, Pa, U şi elementele transuraniene (Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md).

O privire de ansamblu asupra învelişului electronic al elementelor şi corelarea acestuia cu sistemul periodic al elementelor o putem realiza uşor dacă analizăm tabelul din Anexa 1. Tot în acest tabel sunt prezentate, pentru fiecare element, o serie de date experimentale (masa atomică, densitatea de masă, potenţialul de ionizare al primului electron, afinitatea

electronică şi temperatura de topire), care reflectă, într-o anumită măsură, periodicitatea proprietăţilor fizice şi care sunt utile în anumite situaţii practice.

Electronii din straturile exterioare incomplete ale atomilor, fiind slab legaţi, participă activ la transformările elementelor şi determină însuşirile lor fizice şi chimice. De aici rezultă că elementele pentru care electronii exteriori au configuraţii asemănătoare şi proprietăţile fizico-chimice ale acestora vor fi similare.

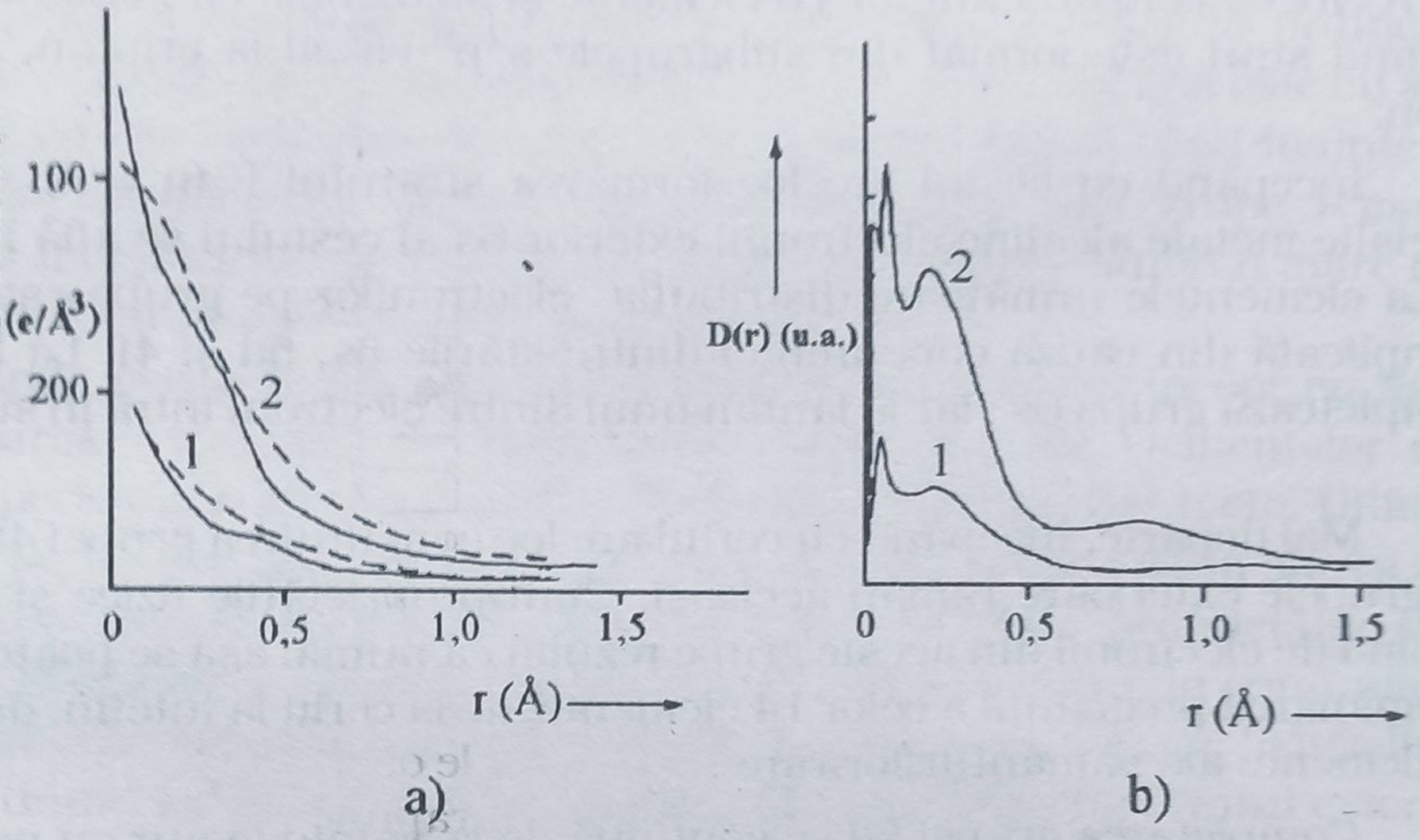


Fig.3.3. Densitatea de sarcină ρ(r) a) şi distribuţia radială a sarcinii electronice D(r) b) în cazul atomilor de magneziu (1) şi rubidiu (2): a-prin linii punctate sunt ilustrate modificările densităţii de sarcină ρ(r), cauzate de oscilaţiile termice ale reţelei; b-maximele sunt determinate de suprapunerea orbitalilor atomici.

Numărul electronilor exteriori condiţionează în primul rând valenţa elementelor. Astfel, metalele alcaline au un singur electron în stratul incomplet exterior şi sunt monovalente. Elementele alcalino-pământoase au doi electroni în stratul exterior incomplet şi sunt bivalente.

O stabilitate deosebită o găsim în cazul gazelor inerte ale căror straturi electronice exterioare au configuraţii de forma ns^2np^6, adică sunt completate cu electroni.

Densitatea globală de sarcină electronică în atom este o funcţie care scade rapid odată cu creşterea distanţei faţă de nucleu. Ea poate fi caracterizată prin funcţia radială de distribuţie (3.2.9), pentru fiecare strat de electroni, iar densitatea totală de sarcină se poate exprima prin suma,

$$D(r) = 4\pi e r^2 \sum_{n,l} R_{nl}^2(r) \qquad (3.2.15.)$$

Structura în straturi a densităţii electronice de sarcină se poate observa numai pe graficul funcţiei radiale de distribuţie, D(r), care se deosebeşte de densitatea electronică reală, $\rho(r)$, prin integrarea după

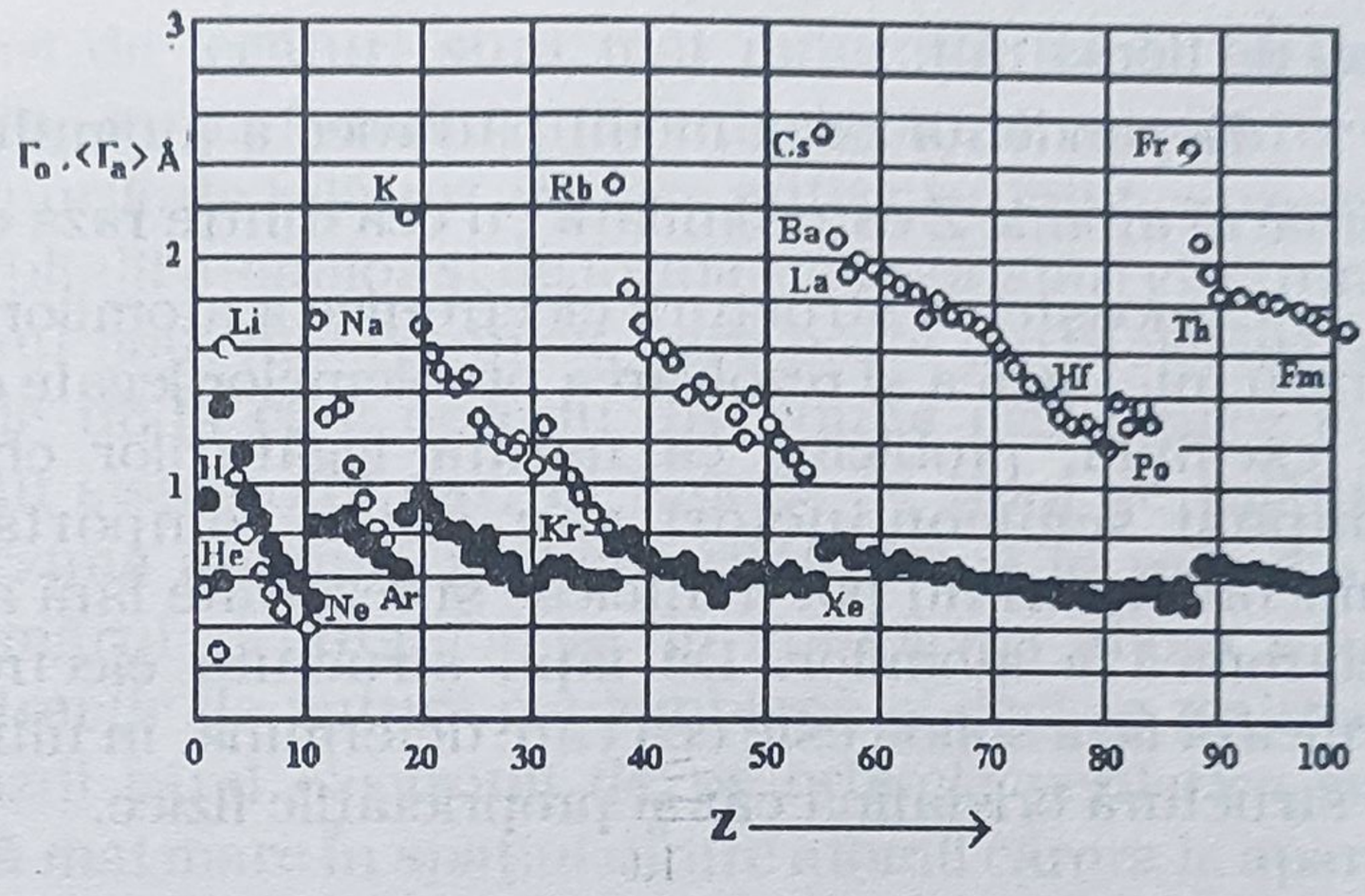


Fig.3.4. Dependenţa razei medii pătratice $\langle r_a \rangle$ (cerculeţe pline) şi a razei orbitale r_o (cerculeţe goale) în funcţie de numărul atomic Z.

unghiuri şi apariţia factorului $4\pi r^2$. Maximele observate în funcţia radială de distribuţie (fig.3.3b) sunt cauzate de suprapunerea orbitalilor atomici care au raze apropiate ca valoare.

Funcţia radială de distribuţie a sarcinii electronice, D(r), scade rapid la distanţe mai mari faţă de nucleu şi, din aceste motive, distribuţia electronilor în atom mai poate fi caracterizată şi prin raza medie pătratică, $\langle r_a \rangle = \sqrt{\overline{r^2}}$, unde,

$$\overline{r^2} = \frac{1}{Ze}\int D(r)\cdot r^2\, dr .$$

Odată cu creşterea numărului de electroni Z va creşte şi sarcina nucleului Ze spre care ei sunt atraşi. Prin urmare, odată cu creşterea numărului de electroni $\langle r_a \rangle$ scade. Conform teoriei statistice a atomului,

$$\langle r_a \rangle \approx \sqrt{Z} .$$

Fiecare strat de electroni se poate caracteriza printr-o rază care corespunde maximului funcţiei radiale (aşa numita rază orbitală).

Pentru a caracteriza dimensiunile atomilor se consideră raza r_0 a orbitei electronice periferice a atomului. În Anexa 1 sunt prezentate atât orbitele electronice periferice cât şi razele orbitale r_0. Odată cu creşterea numărului de electoni dintr-un anumit strat, razele orbitale r_0 scad datorită creşterii interacţiunii coulombiene dintre electroni şi nucleu. La stratul următor de electroni raza r_0 creşte rapid ca apoi să scadă din nou odată cu creşterea lui Z. Astfel, dependenţa dintre r_0 şi Z este în forma de dinţi de fierăstrău.

Dependenţa razei medii pătratice a atomului, $< r_a >$, în funcţie de numărul atomic Z este similară cu cea dintre raza orbitală r_0 şi Z (fig.3.4).

Cunoaşterea structurii electronice a atomilor este foarte importantă pentru înţelegerea şi rezolvarea problemelor legate de fizica corpului solid. De exemplu, probleme ca natura legăturilor chimice, formarea unor compuşi semiconductori sau chiar comportarea impurităţilor în semiconductori nu pot fi înţelese şi rezolvate fără a face apel la structura electronică a atomilor. De fapt, structura electronică a atomilor care formează faza solidă este cea care determină, în ultimă instanţă, atât tipul de structură cristalină cât şi proprietăţile fizice.

3.3. NATURA FORŢELOR DE LEGĂTURĂ DINTRE ATOMI

3.3.1. TIPURI DE LEGĂTURI CHIMICE

Legătura chimică se manifestă în urma apropierii atomilor şi este determinată de interacţiunea dintre electronii aflaţi pe orbitele periferice. Dacă o astfel de legătură s-a realizat (în moleculă sau cristal), atunci energia totală şi deci şi energia potenţială a sistemului va scădea. Teoria legăturilor chimice ar trebui să explice nu numai coeziunea atomilor în cristal ci şi formarea şi saturarea legăturilor orientate sau să stea la baza unor calcule pentru a explica proprietăţile fizice ale moleculelor şi cristalelor.

Coeziunea atomilor este determinată, în ultimă instanţă, de interacţiunea dintre nucleele şi toţi electronii care formează cristalul. O astfel de problemă poate fi rezolvată riguros numai în cadrul mecanicii cuantice prin stabilirea unor principii fundamentale care pot fi verificate

doar în cazul unor molecule simple. Analiza şi calcularea unor sisteme mai complexe se confruntă cu dificultăţi matematice deosebite şi, pentru a obţine anumite rezultate, sunt necesare multe ipoteze simplificatoare. Tot acest complex de probleme constituie obiectul chimiei cuantice şi a teoriei cuantice a solidului.

Conform terminologiei curente distingem următoarele tipuri de legături chimice: ionică, covalentă, metalică, Van der Waals şi legătura (puntea) de hidrogen.

Primele trei tipuri de legături sunt mai puternice decât ultimele două. Această împărţire în mai multe tipuri de legături este oarecum convenţională. Toate tipurile de legături chimice puternice sunt cauzate de interacţiunea dintre orbitalii atomilor şi de formarea unor stări electronice comune pentru sistemul nou, mai complex, care poate fi o moleculă sau un cristal. Funcţiile de undă care descriu distribuţia electronilor sunt continui în tot volumul sistemului dar, în funcţie de tipul de legătură, această distribuţie prezintă anumite particularităţi. Dacă în vecinătatea unor atomi creşte numărul electronilor iar în apropierea altora scade, atunci apar forţe de atracţie de natură coulombiană şi deci se realizează legătura ionică. În cazul când electronii de pe orbitele periferice sunt localizaţi într-o măsură mai mare în spaţiul dintre atomii cărora le aparţin orbitalii, atunci noi spunem că avem o legătură covalentă. Când electronii de valenţă sunt distribuiţi în tot volumul cristalului se spune că avem o *legătură metalică*.

Aşa cum am văzut mai sus, nivelele energetice ale atomului liber sunt discrete. Într-un sistem de N atomi, care se află la distanţe mari unii faţă de alţii, evident, fiecare nivel energetic va avea gradul de degenerare N. Dacă apropiem aceşti atomi până la distanţe comparabile cu distanţele interatomice din cristal, atunci degenerarea se ridică şi nivelele energetice discrete se desfac în benzi energetice cu caracter cvasicontinuu (fiecare bandă conţine N subnivele). Spectrul energetic al electronilor în cristal depinde atât de structura electronică a atomilor constituenţi cât şi de distanţele interatomice. Astfel, în metale benzile ocupate cu electroni se suprapun peste cele libere în timp ce, în cristalele cu legături ionice sau covalente, benzile ocupate cu electroni sunt separate de cele libere printr-un interval energetic interzis.

Ţinând cont de faptul că spectrul energetic al electronilor în cristal depinde de distanţele interatomice rezultă că în urma tranziţiilor de fază, cauzate în special de presiuni înalte, în anumite cristale se poate modifica caracterul spectrului energetic. La presiuni foarte înalte toate cristalele ar trebui să devină metale.

O explicaţie calitativă simplă se poate da în cazul legăturii ionice ca fiind rezultatul interacţiunii electrostatice dintre ionii cu sarcini diferite. În schimb, celelalte tipuri de legături chimice, inclusiv legătura ionică, pot fi analizate riguros numai în cadrul mecanicii cuantice.

Remarcăm faptul că, pe lângă cristalele în care predomină un anumit tip de legătură chimică, există multe alte cristale în care legătura chimică are un caracter intermediar şi atunci trebuie stabilit care este

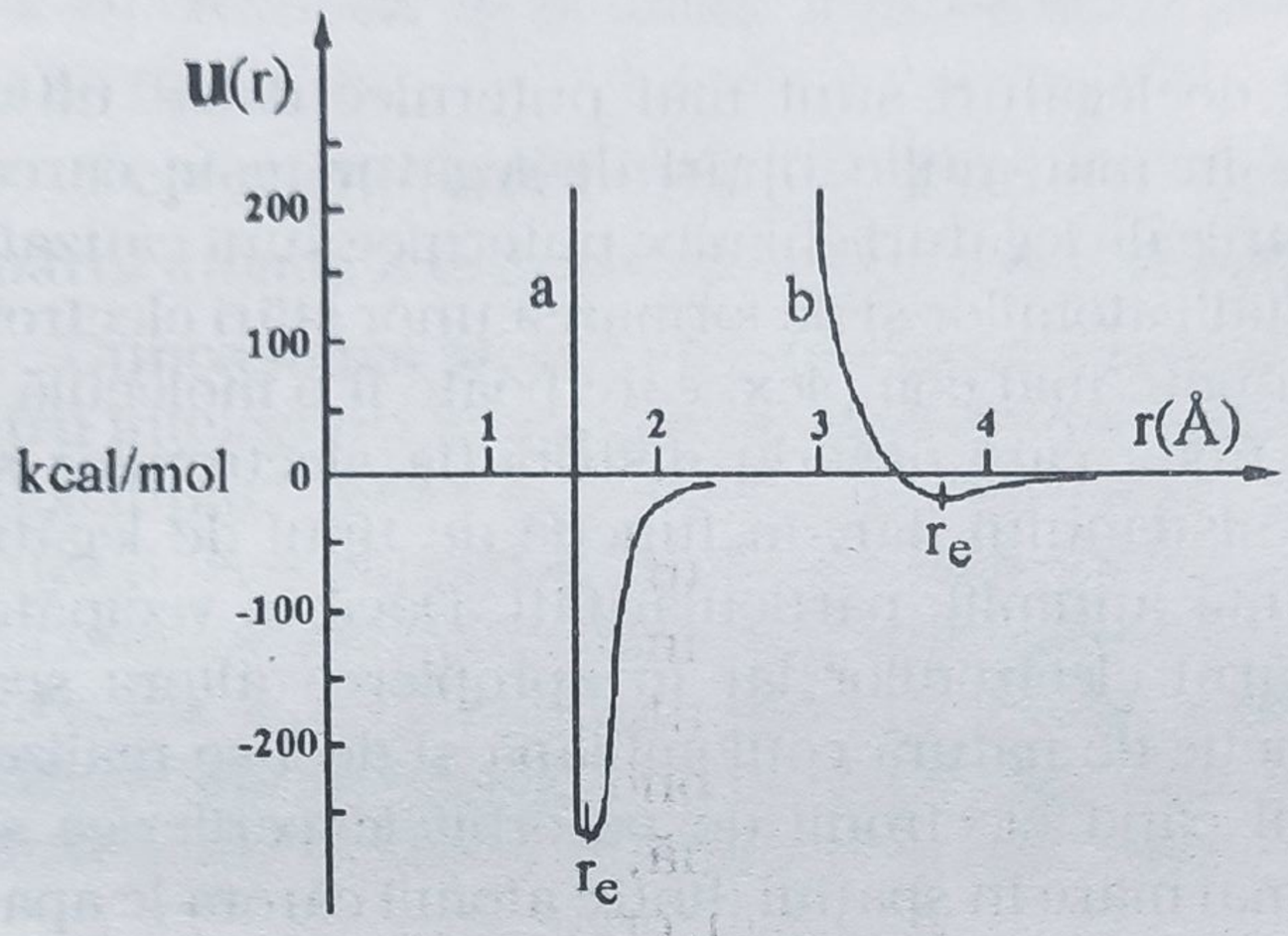


Fig.3.5. Caracterul curbelor potenţiale de interacţiune interatomică în cazul legăturilor covalentă, ionică şi metalică (a) şi în cazul legăturilor slabe de tip Van der Waals (b).

ponderea unui tip sau altul de legătură chimică.

O particularitate mai deosebită o prezintă cristalele moleculare în care legătura din interiorul moleculelor este covalentă în timp ce legătura dintre moleculele care formează cristalul este asigurată de forţele slabe de tip Van der Waals sau prin intermediul legăturii de hidrogen.

Oricare ar fi natura forţelor de legătură, interacţiunea dintre atomi în cristale sau molecule se poate reprezenta aproximativ (în unele cazuri destul de precis) prin intermediul câmpului central de forţe cu ajutorul energiei potenţiale de interacţiune, u(r), a cărei dependenţă de distanţa interatomică r se poate determina empiric sau teoretic. Această dependenţă se caracterizează prin următorii parametri. Din condiţia $(du/dr) = 0$, se obţine distanţa r_e faţă de origine, unde energia potenţială are valoarea minimă $u_e(r_e)$ (la zero absolut). Mărimea r_e reprezintă distanţa de echilibru dintre cei doi atomi care interacţionează. Distanţa interatomică de echilibru în reţeaua cristalină se găseşte din condiţia $(dU/dr) = 0$, unde U este energia potenţială de interacţiune a întregii reţele, care se poate calcula utilizând energia de interacţiune a perechilor de atomi u(r). Derivata a doua (d^2U/dr^2) în punctul de minim r_e

caracterizează tăria legăturii chimice şi se manifestă macroscopic în spectrul fononic al cristalului sau în elasticitatea lui. Scăderea rapidă a energiei potenţiale spre originea sistemului de axe (fig.3.5) este determinată de forţele de respingere dintre atomi şi, caracterizând compresibilitatea cristalului, permite utilizarea în cristalochimie a modelului sferelor rigide. Asimetria gropii de potenţial, adică variaţia mai lentă a funcţiei *u(r)* spre valori mai mari ale lui r, determină anarmonicitatea oscilaţiilor termice ale cristalului şi deci fenomenul de dilatare termică. Tot anarmonicitatea oscilaţiilor determină apariţia efectelor neliniare din domeniul opticii sau acusticii cristalelor.

Caracterul legăturilor chimice se manifestă direct în proprietăţile macroscopice ale cristalelor. Cu cât legătura chimică este mai puternică (în acest caz distanţele interatomice sunt mai mici) cu atât duritatea mecanică, elesticitatea şi temperetura de topire sunt mai mari iar coeficientul de dilatare termică este mai mic.

Proprietăţile electrice ale cristalelor sunt determinate de spectrul energetic al electronilor. Cristalele ionice şi moleculare, de regulă, sunt dielectrici, în timp ce cristalele covalente pot fi dielectrici sau semiconductori iar cele metalice sunt bune conductoare de electricitate.

Natura legăturilor chimice determină, în ultimă instanţă, şi proprietăţile optice ale cristalelor. De exemplu, cristalele ionice şi covalente au indici de refracţie mari şi, de regulă, sunt transparente în vizibil şi infraroşu. Cristalele ionice pot fi colorate (adică pot fi făcute să absoarbă radiaţie în anumite domenii ale spectrului vizibil) prin introducerea cationilor din metalele de tranziţie sau elementele pământurilor rare. Metalele nu sunt transparente, au un luciu specific metalic şi reflectă lumina.

În continuare vom analiza principalele tipuri de legături chimice în cristale. Ţinând cont de faptul că legătura ionică este determinată, în principal, de interacţiunea coulombiană dintre ioni, vom începe analiza acestui tip de legătură mai întâi clasic şi apoi vom evidenţia aspectele principale ale analizei cuantice.

3.3.2. LEGĂTURA IONICĂ

Dacă în urma interacţiunii electronilor de pe orbitele periferice a doi atomi vecini are loc deplasarea electronilor de la un atom la altul atunci apar doi ioni care se atrag electrostatic. O astfel de legătură este numită *legătură ionică*. Distribuţia neuniformă a sarcinilor electrice într-o moleculă biatomică este caracterizată de mărimea momentului dipolar μ, care se formează datorită celor două sarcini q_d, egale ca mărime dar de semne opuse şi aflate la distanţa l,

$$\mu = q_d \cdot l \ , . \qquad (3.3.1)$$

Când ionul se află în cristal el este înconjurat de alţi ioni de sarcini opuse care vor determina o polarizare a orbitei electronice, adică o deformare a ei, în acord cu simetria câmpului electric înconjurător. În aceste condiţii momentul dipolar total al cristalului poate fi diferit de zero (de exemplu, în cristalele feroelectrice) sau poate fi egal cu zero (de exemplu, în cristalele cu structură de tipul NaCl). De regulă, legătura ionică se realizează în structuri relativ simple, formate din atomi de metale şi nemetale.

Posibilitatea de formare a unui anumit tip de legătură chimică este determinată, în ultimă instanţă, de stabilitatea orbitei electronice periferice a atomului respectiv. Această mărime se poate caracteriza prin energia de ionizare a atomului, I^+, care reprezintă energia necesară pentru a îndepărta primul electron de valenţă. Cele mai mici valori ale energiei de ionizare le găsim la metalele alcaline ($\approx 4 \div 5eV$), iar cele mai mari în cazul gazelor inerte ($\approx 14eV$). Atomii metalelor cedează uşor electronii de valenţă periferici, rămânând astfel cu orbite electronice stabile. Pe de altă parte, atomii nemetalelor au tendinţa de a atrage electroni, în special dacă aceşti electroni vor determina formarea unor orbite complete, de tipul celor specifice pentru gazele inerte. În cazul când un atom primeşte un electron se degajă o anumită cantitate de energie, I^-, care se numeşte *afinitate electronică.*

Interacţiunea coulombiană dintre doi ioni, A^- şi K^-, cu sarcinile $q_A = Z_A\, e$ şi $q_K = Z_K\, e$, se poate evalua cu ajutorul relaţiei,

$$u_a(r) = -\frac{Z_A\, Z_k\, e^2}{4\,\pi\,\varepsilon_0\, r} = -\frac{A}{r} \ , \qquad (3.3.2)$$

unde r este distanţa dintre ioni, e este sarcina elementară, ε_o este permitivitatea vidului iar în A sunt reunite constantele care nu depind de r. Interacţiunea coulombiană dintre ionii de sarcini diferite are un caracter atractiv şi ionii se vor apropia până la o distanţă r, care se poate determina uşor dacă se cunosc razele celor doi ioni. De exemplu, în cazul moleculei de NaCl, $r_e = 2{,}81\,Å$ şi, dacă presupunem $Z_A = Z_K = 1$, atunci, din (3.3.2), rezultă,

$$u(r_e) = -\frac{e^2}{4\,\pi\,\varepsilon_o\, r_e} = -5{,}1\ eV = -118{,}24\ Kcal/mol \ , \qquad (3.3.3)$$

care reprezintă energia de atracţie electrostatică dintre cei doi ioni. Acelaşi lucru se întâmplă şi la formarea unui cristal de NaCl, cu deosebirea că energia electrostatică se calculează mult mai dificil.

La distanţe mai mici dintre ioni pot să apară forţe de respingere care pot fi de natură electrostatică sau de natură cuantică. Forţele de natură electrostatică sunt cauzate de interacţiunea de respingere dintre electronii de pe orbitele periferice sau dintre nucleele celor doi ioni când aceştia sunt

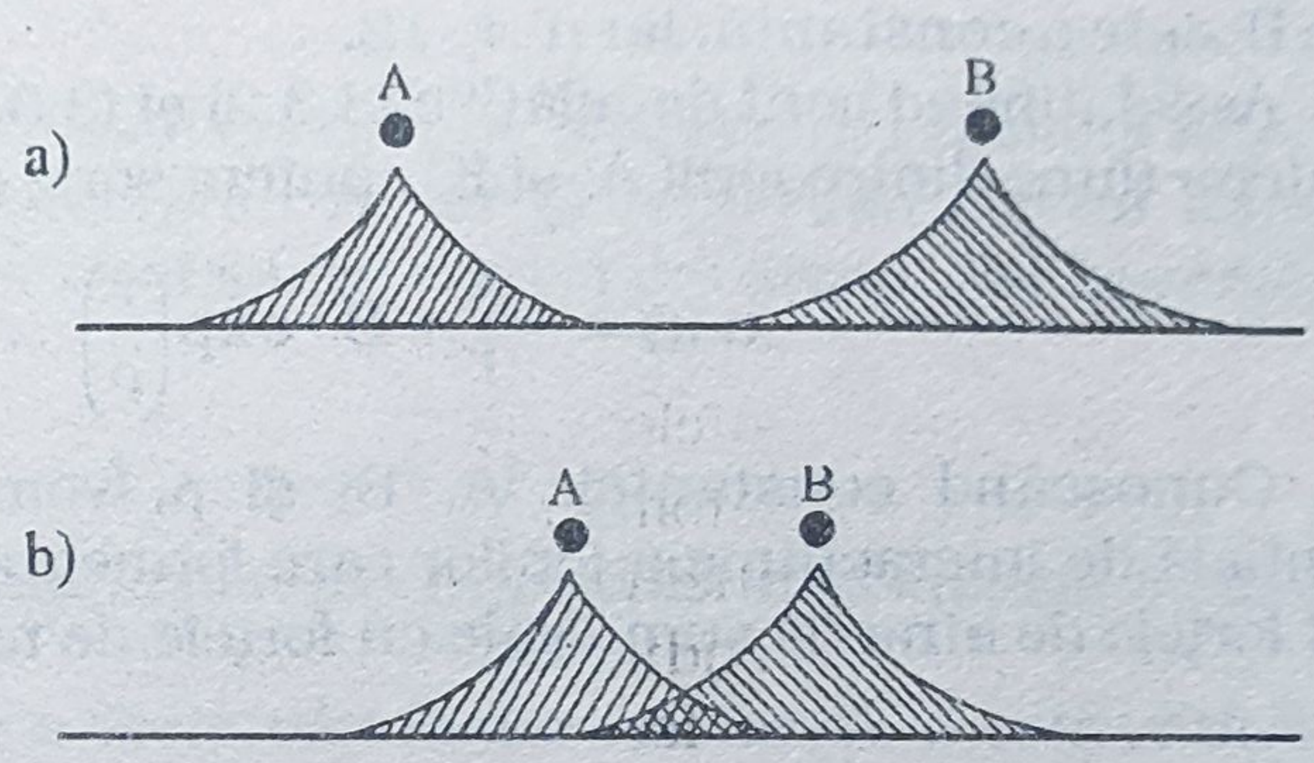


Fig.3.6. Reprezentarea schematică a densităţilor de sarcină electronică când atomii A şi B se află la distanţe mari unul faţă de celălalt a) şi când sunt apropiaţi b). Prin cerculeţe pline sunt reprezentate nucleele celor doi atomi.

apropiaţi până la distanţe foarte mici (0,5÷1,5Å). În ce constă natura cuantică a forţelor de respingere ? Dacă doi atomi (sau ioni) sunt apropiaţi din ce în ce mai mult (fig.3.6), atunci densităţile lor de sarcină se suprapun treptat şi va apare tendinţa ca electronii atomului A să ocupe stările atomului B, care deja sunt ocupate cu electroni şi invers. Ţinând cont de principiul de excluziune a lui Pauli, conform căruia doi electroni nu pot ocupa o stare caracterizată prin cele patru numere cuantice, rezultă că distribuţiile de sarcină electronică ale atomilor se pot suprapune numai dacă electronii trec pe stările libere ale atomilor care au energii mai mari. Astfel, suprapunerea densităţilor de sarcină electronică va mări energia totală a sistemului şi va determina o contribuţie repulsivă la interacţiunea dintre cei doi atomi. Forţele repulsive de, natură cuantică mai sunt uneori numite şi "forţe Pauli".

Rezultatul global al forţelor de respingere dintre atomi (sau ioni) este redat printr-o dependenţă exponenţială de forma,

$$u_r(r) = B \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad , \tag{3.3.4}$$

unde $u_r(r)$ reprezintă energia potenţială de respingere, iar B şi ρ sunt nişte constante. Pentru anumite tipuri de cristale energia potenţială de respingere dintre atomi se poate exprima destul de precis printr-o funcţie de forma,

$$u_r(r) = \frac{B'}{r^n} \quad , \tag{3.3.5}$$

unde B' este o constantă, iar $n \approx 12$.

Astfel, ţinând cont de relaţiile (3.3.2) şi (3.3.4), pentru energia totală de interacţiune dintre ionii A^- şi K^+, putem scrie expresia,

$$u(r) = -\frac{A}{r} + B \cdot \exp\left(\frac{r}{\rho}\right) \quad . \tag{3.3.6}$$

Cunoscând constantele A, B, şi ρ, vom putea evalua energia potenţială de interacţiune a ionilor care formează molecula. La echilibru, când forţele de atracţie sunt egale cu forţele de respingere,

$$\left(\frac{du}{dr}\right)_{r=r_s} = 0 \quad ,$$

şi deci, utilizând relaţia (3.3.6), obţinem

$$B = \frac{A\rho}{r_e^2} \cdot \exp\left(\frac{r_e}{\rho}\right) \quad , \tag{3.3.7}$$

şi deci,

$$u_e(r_e) = -\frac{A}{r_e} \cdot \left(1 - \frac{\rho}{r_e}\right) \quad . \tag{3.3.8}$$

Pentru multe molecule ionice constanta ρ are practic aceeaşi valoare ($\rho \approx 0{,}34$)Å.

Mărimea $u_e(r_e)$, exprimată prin relaţia (3.3.8), reprezintă energia care se degajă în urma formării moleculei din ionii A^- şi K^+, care erau deja pregătiţi dinainte. În realitate, moleculele se formează din atomi neutri. Pe diferite stadii, procesul de formare a moleculei ar putea fi reprezentat astfel,

$$\begin{aligned} A + e &\rightarrow A^- - I^- \\ K^- - e &\rightarrow K^+ + I^+ \\ A^- + K^+ &\rightarrow A^-K^+ + u_e(r_e) \end{aligned} \qquad (3.3.9)$$

$$A + K \rightarrow A^-K^+ + Q$$

unde,

$$Q = I^+ - I^- + u_e(r_e) \ . \qquad (3.3.10)$$

În relaţiile (3.3.9) I^+ *este energia de ionizare a cationului K*, I^- este afinitatea electronică a anionului A, iar Q reprezintă efectul termic al reacţiei de formare a moleculei ionice din cei doi atomi. Mai observăm că dacă scriem,

$$A^- - e \rightarrow A + I^- \ ,$$

atunci mai putem defini afinitatea electronică ca fiind energia de ionizare a anionului A^-.

Reacţia de formare a moleculei ionice are loc dacă este satisfăcută condiţia,

$$Q < 0 \ . \qquad (3.3.11)$$

Din relaţiile (3.3.10) şi (3.3.11) se poate observa că nu sunt suficiente valorile mari ale energiei $u_e(r_e)$, (în valoare absolută), ci este necesar ca şi diferenţa $(I^+ - I^-)$ să fie mică. Pentru a evalua efectul termic al reacţiei de formare a moleculei de NaCl (din atomii liberi de Na şi Cl) vom utiliza relaţia (3.3.8) în care $\rho = 0{,}32$Å, iar $r_o = 2{,}4$Å. După efectuarea calculelor obţinem $u_e(r_e) = -5{,}2\ eV$ şi cum energia de ionizare a Na este $I^+ = 5{,}14\ eV$ iar afinitatea electronică a Cl este $I^- = 3{,}82\ eV$, din (3.3.10) rezultă,

$$Q = 5{,}14 - 3{,}82 - 5{,}2 = -3{,}88\ eV < 0 \ .$$

Energia Q, luată cu semn schimbat, reprezintă aşa-numita energie de legătură a moleculei şi se defineşte ca fiind energia necesară pentru a desface o moleculă în cei doi atomi (A şi K) din care este formată.

La reunirea atomilor în molecule sau cristale, pe lângă forţele de interacţiune electrostatică dintre ioni, întotdeauna are loc şi o interacţiune covalentă, cauzată de punerea în comun a electronilor de valenţă. Chiar şi

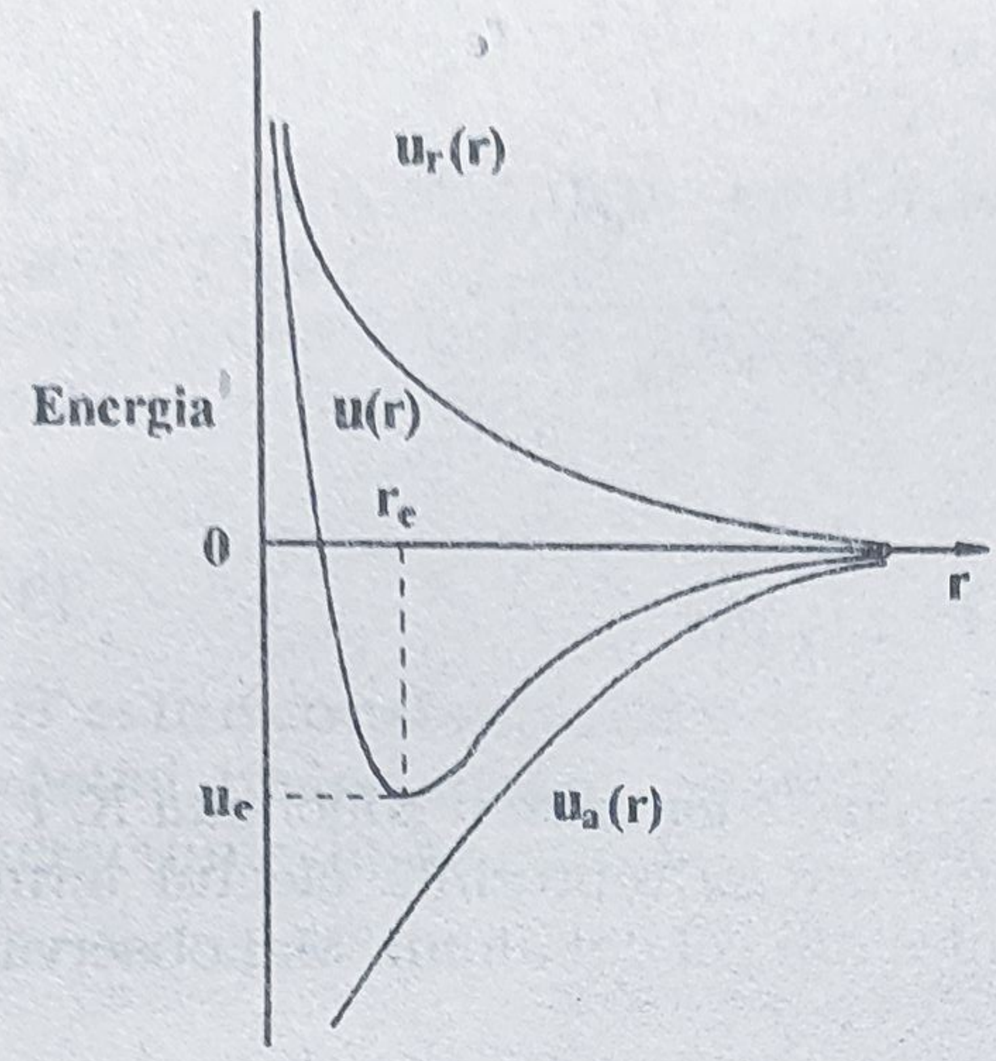


Fig.3.7. Reprezentarea schematică a energiei potenţiale de atracţie $u_a(r)$, de respingere $u_r(r)$ şi totale $u_r(r)=u_a(r)+u_r(r)$, pentru o moleculă formată din doi ioni.

în cristalele reprezentative din punctul de vedere al legăturii ionice (de exemplu, halogenurile metalelor alcaline) este prezentă o fracţiune mică a energiei de legătură cauzată de interacţiunea covalentă.

O problemă foarte interesantă este aceea de a găsi o metodă pentru a evalua tendinţa atomilor de a forma legături ionice, iar dacă legătura nu este pur ionică ci iono-covalentă, să se determine fracţiunea de legătură ionică.

Redistribuirea electronilor de valenţă între atomii care intră în structura moleculelor sau cristalelor este determinată şi de faptul ca electronegativitatea elementelor chimice este diferită. În anul 1930 Pauling defineşte electronegativitatea ca fiind "capacitatea atomului în moleculă de a atrage electroni" şi tot el dă o scală a electronegativităţilor. Noţiunea de electronegativitate s-a dovedit a fi foarte utilă în analiza calitativă a unui mare număr de compuşi polari. Din aceste motive noţiunea de electronegativitate a fost adesea reluată şi dezvoltată.

Metalele alcaline au potenţiale de ionizare mici iar halogenurile au afinităţi electronice mari şi deci se vor forma uşor molecule ionice de forma K^+A^-. Formarea moleculelor de tipul K^-A^+ este mult îngreunată deoarece potenţialul de ionizare al atomului de halogen I_K^+ este mare şi nu poate fi compensat de valoarea mică a afinităţii electronice I_A^- a atomului de metal alcalin. În general noi nu ştim dacă din atomii K şi A se formează molecula K^+A^- sau molecula K^-A^+. Conform relaţiei (3.3.10), căldura rezultată în urma reacţiei $K + A = K^+A^-$ este,

$$Q_1 = I_K^+ - I_A^- + u'_e(r_e) \quad , \tag{3.3.12}$$

iar în cazul reacţiei $K + A = K^-A^+$, va fi

$$Q_2 = I_A^+ - I_K^- + u''_e(r_e) \quad . \tag{3.3.13}$$

Dacă ţinem cont de faptul că distanţa de echilibru r_e în moleculele K^+A^- şi K^-A^+ este aceeaşi, rezultă că $u'_e(r_e) = u''_e(r_e)$ şi deci,

$$Q_1 - Q_2 = (I_K^+ - I_A^-) - (I_A^+ - I_K^-) = (I_K^+ + I_K^-) - (I_A^+ + I_A^-) . \quad (3.3.14)$$

Din această relaţie observăm că dacă,

$$(I_K^+ + I_K^-) > (I_A^+ + I_A^-) ,$$

atunci $Q_1 > Q_2$ şi deci se va forma molecula K^+A^-, iar dacă ,

$$(I_K^+ + I_K^-) < (I_A^+ + I_A^-) ,$$

atunci $Q_1 < Q_2$ şi se va forma molecula K^+A^-.

Din cele arătate mai sus rezultă că prin suma dintre potenţialul de ionizare şi afinitatea electronică, $(I^+ + I^-)$, se poate aprecia disponibilitatea unui atom de a forma cu un alt atom o structură polară stabilă. Astfel, definirea mult mai riguroasă a noţiunii de electronegativitate a atomilor se poate face cu ajutorul relaţiei (Mulliken, 1934),

$$\chi = \frac{1}{2}\left(I^+ + I^-\right) . \quad (3.3.15)$$

Factorul 1/2 apare deoarece electronegativitatea este raportată la un singur electron. Între electronegativitatea χ_p, definită în scala termodinamică de Pauling şi electronegativitatea χ ,definită prin relaţia (3.3.15), există următoarea relaţie de conversie (Urusov,1975),

$$\chi_p = 0{,}336\,(\chi - 0{,}615) , \quad (3.3.16)$$

unde χ este exprimat în eV, iar χ_p în $eV^{1/2}$. Ionicitatea legăturii chimice este definită prin relaţia,

$$\varepsilon = \left|\frac{(I^+ + I^-)_K - (I^+ + I^-)_A}{(I^+ - I^-)_K + (I^+ - I^-)_A}\right| = \left|\frac{2\,(\chi_K - \chi_A)}{(I^+ - I^-)_K + (I^+ - I^-)_A}\right| , \quad (3.3.17)$$

unde indicii K şi A se referă la cationi şi respectiv, la anioni.

În tabelul din Anexa1, pentru Na, avem $I_A^+ = 5{,}138\ eV$ şi $I_K^- = 0{,}47\ eV$, iar pentru Cl, avem $I_A^+ = 13{,}01\ eV$ şi $I_A^- = 3{,}82\ eV$. Astfel, utilizând relaţia (3.3.17), pentru ionicitatea legăturii chimice a moleculei de NaCl, obţinem $\varepsilon = 0{,}81$.

3.3.3. LEGĂTURA COVALENTĂ

Existenţa unor forţe de legătură între atomii neutri din molecule şi cristale nu a putut fi explicată aşa de simplu, ca în cazul legăturii ionice, pe baza unor noţiuni din fizica clasică. Legătura covalentă este tipică pentru majoritatea moleculelor şi cristalelor.

Odată cu acumularea rezultatelor experimentale din domeniul chimiei şi cristalochimiei, cât şi pe măsură ce s-a cunoscut mai bine structura atomilor, s-a dovedit că legătura covalentă este determinată de interacţiunea electronilor de valenţă de pe orbitele periferice ale atomilor când aceştia sunt apropiaţi la distanţe suficient de mici. Legătura chimică covalentă este legătura care se realizează între atomi prin punerea în comun a unuia sau a mai mulţi electroni de către fiecare dintre atomii care formează molecula sau cristalul respectiv. Electronii care formează legătura tind să fie localizaţi în regiunea dintre cei doi atomi iar spinii celor doi electroni din legatură sunt antiparaleli.

Să considerăm doi sau mai mulţi atomi care iniţial se găsesc la distanţe suficient de mari unii faţă de alţii (încât fiecare atom să poată fi considerat ca un sistem izolat, stabil, cu orbitalii şi nivelele energetice specifice fiecăruia), iar apoi sunt apropiaţi. Începând cu o anumită distanţă ei încep să interacţioneze unii cu alţii, transformându-se într-un sistem cu proprietăţi caracteristice noi. Pentru a descrie un astfel de sistem se pleacă de la funcţiile de undă Ψ şi prin variaţii succesive se urmăreşte găsirea şi diminuarea minimului energiei potenţiale de interacţiune. În principiu funcţiile de undă Ψ pot fi alese arbitrar dar, de regulă, se pleacă de la funcţiile orbitalilor atomici. Astfel, în tratarea cuantică a interacţiunii dintre două particule, în urma căreia se realizează legătura chimică, se consideră funcţia de undă a electronilor care se află în câmpul nucleelor iar pentru analizarea cantitativă a funcţiei de undă s-au dezvoltat două teorii: *metoda legăturilor de valenţă şi metoda orbitalilor moleculari.*

Metoda legăturilor de valenţă (Heitler-London, Pauling) constă în formarea legăturii chimice prin întrepătrunderea (suprapunerea) orbitalilor atomici ai atomilor în spaţiul dintre ei.

Metoda orbitalilor moleculari (Hund, Mulliken, Hückel) constă în aceea că electronii, aflaţi în câmpul a două sau mai multe nuclee, îşi modifică funcţia de undă prin deformarea orbitalilor atomici, rezultând orbitali noi, care se numesc *orbitali moleculari.*

În ambele metode funcţia de undă a electronului, aflat în câmpul a două sau mai multe nuclee, se obţine sub forma de combinaţie lineară a funcţiilor de undă pentru atomii consideraţi.

$$\Psi = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 + \ldots + C_n \Psi_n \quad . \tag{3.3.18}$$

Coeficienţii $C_1, C_2, \ldots, C_n$ reprezintă proporţia în care norul electronic se distribuie în vecinătatea fiecărui nucleu.

Densitatea de probabilitate a norului electronic pentru un sistem de două particule, a şi b, va avea forma,

$$\Psi^2 = C_a^2 \Psi_a^2 + C_b^2 \Psi_b^2 + 2 C_a C_b \Psi_a \Psi_b \quad . \tag{3.3.19}$$

Termenii pătratici corespund localizării electronilor în vecinătatea unuia din cele două nuclee atomice şi exprimă interacţiunea electrostatică a celor două particule. Termenul $2 C_a C_b \Psi_a \Psi_b$ reprezintă creşterea densităţii de sarcină electronică în spaţiul dintre cele două nuclee şi determină apariţia integralelor de suprapunere.

Variaţia energiei sistemului ca urmare a apropierii celor doi atomi, având fiecare câte un electron de valenţă, este reprezentată schematic în figura 3.8 şi are o interpretare simplă în ambele metode. În metoda legăturii de valenţă, curba inferioară redă variaţia de energie a sistemului ca urmare a suprapunerii orbitalilor, cauzată la rândul ei de compensarea spinilor celor doi electroni. Curba superioară reprezintă creşterea continuă a energiei sistemului în cazul când electronii au acelaşi spin. În metoda orbitalilor moleculari, curba inferioară corespunde formării unui orbital molecular pentru care densitatea de sarcină electronică creşte în spaţiul dintre cele două nuclee. Acest orbital, care corespunde sumei $\Psi_a + \Psi_b$, se numeşte *orbital molecular de legătură (orbital liant)*.

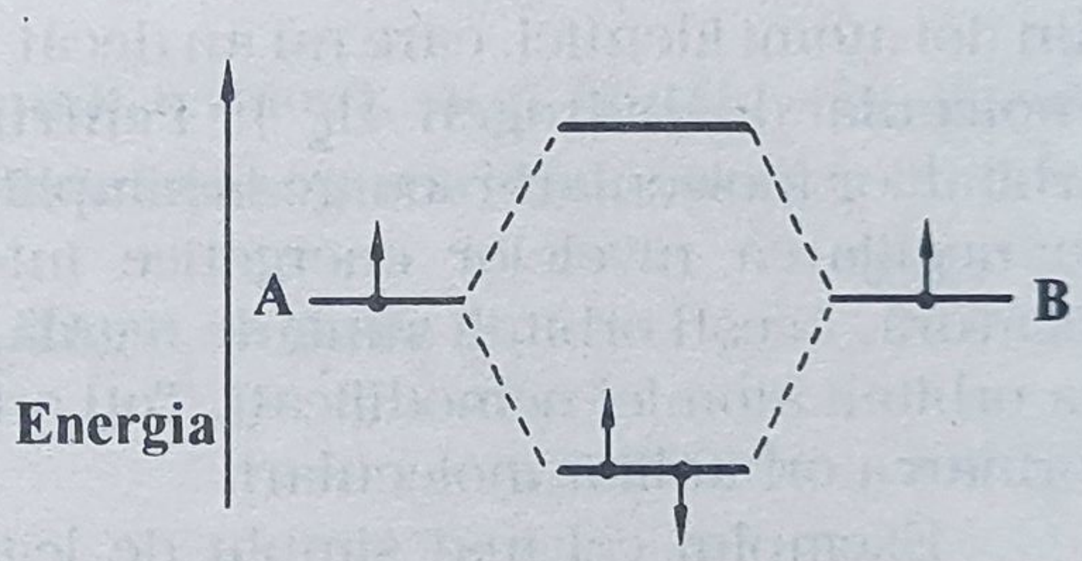


Fig.3.8. Reprezentarea schematică a nivelelor energetice când are loc formarea unei legături chimice.

Examinând expresia lui Ψ^2 rezultă că pe orbitalul de legătură, pentru orice punct situat între cei doi atomi identici ($C_a \equiv C_b$), densitatea de sarcină electronică are o valoare diferită de zero (Fig.3.9b). Curba superioară din figura 3.8 corespunde formării unui orbital de *antilegătură (orbital antiliant sau repulsiv)* în care densitatea de sarcină electronică la mijlocul distanţei dintre nucleele A şi B este nulă (fig.3.9c).

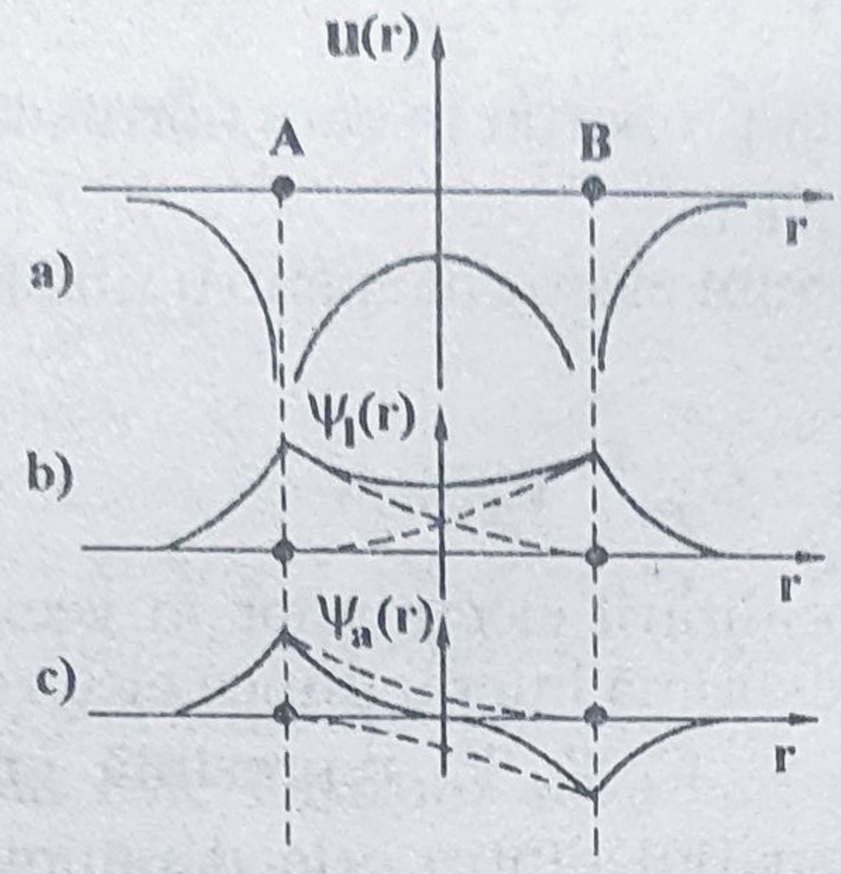


Fig.3.9. Energia potenţială de interacţiune a), funcţia de undă în cazul orbitalului de legătură b) şi funcţia de undă în cazul orbitalului de repulsie c).

În prezent modelul orbitalilor moleculari este folosit, în special, pentru analizarea legăturilor chimice în solide fără a fi neglijat în totalitate şi modelul legăturilor de valenţă.

Tăria legăturii chimice în modelul orbitalilor moleculari este dată de gradul relativ de ocupare a orbitalilor de legătură şi antilegătură. Legătura este mai puternică când sunt ocupaţi complet orbitalii de legătură (2 electroni pe orbital, conform principiului lui Pauli) şi scade odată cu creşterea gradului de ocupare a orbitalilor de repulsie.

Schema din figura 3.8 reprezintă energia relativă a orbitalilor moleculari pentru un sistem format din doi atomi identici, care nu au decât un singur orbital atomic de valenţă (molecula de hidrogen H_2). Pentru atomii mai complicaţi metoda orbitalilor moleculari recurge la simplificări care constau, în primul rând, în neglijarea nivelelor energetice interne ale atomilor participanţi la legătură. Aceşti orbitali sunt, de regulă, complet ocupaţi şi ei se consideră ca orbitali atomici nemodificaţi. Toţi orbitalii atomici exteriori participă la formarea orbitalilor moleculari.

Exemplul cel mai simplu de legătură covalentă îl găsim în cazul moleculei de hidrogen, unde atomii se leagă, unul de altul, prin forţe de schimb de natură cuantică, care apar prin suprapunerea funcţiilor de undă ale electronilor ce aparţin celor doi atomi. Cum suprapunerea funcţiilor de undă ale electronilor şi deci şi densitatea de sarcină este maximă în spaţiul dintre cei doi atomi, rezultă că legătura covalentă este puternic orientată.

Pentru a înţelege cum apare legătura covalentă în cristal, să examinăm cazul simplu al moleculei de hidrogen. De fapt, molecula de hidrogen a fost primul exemplu analizat cu aparatul mecanicii cuantice şi a rămas singurul exemplu pentru care se pot efectua calcule şi obţine rezultate analitice. Analiza moleculei de hidrogen comportă cinci etape, care au nu numai un cartacter matematic ci presupun şi elemente de intuiţie a fenomenelor fizice, rezultate din măsurătorile experimentale. Fără a exagera, putem spune că aici, la fel ca în toată chimia teoretică,

forma în care se introduce teoria matematică, aproape întotdeauna, este determinată de rezultatele experimentale. Acest lucru nu este surprinzător deoarece pentru sistemele complexe nu se poate obţine o soluţie exactă a ecuaţiei lui Schrödinger. Din aceste motive este normal ca aproximaţiile care se utlizează să reflecte ideile, intuiţia şi concluziile experimentatorului.

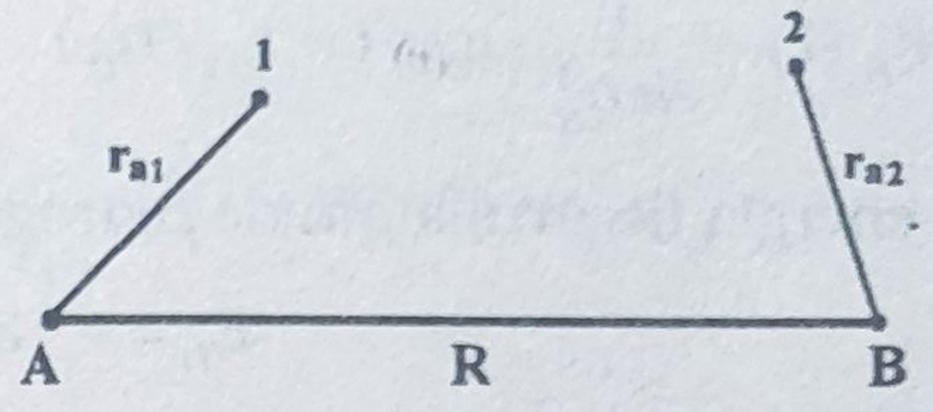


Fig.3.10. Doi atomi de hidrogen la distanţe R mari unul faţă de celălalt.

Pentru început să reamintim teorema conform căreia funcţia de undă a unui sistem format din două subsisteme (1 şi 2), caracterizate prin funcţiile de undă Ψ_1 şi Ψ_2, este egală cu produsul $\Psi_1 \cdot \Psi_2$. Într-adevăr, dacă H_1 şi H_2 sunt hamiltonienii sistemelor independente, iar E_1 şi E_2 sunt energiile corespunzătoare, atunci,

$$H_1 \Psi_1 = E_1 \Psi_1 \text{ şi } H_2 \Psi_2 = E_2 \Psi_2 .$$

Hamiltonianul sistemului reunit, evident, va fi $H = H_1 + H_2$ şi cum hamiltonianul H_1 nu conţine coordonatele sistemului 2, avem,

$$H_1 (\Psi_1 \Psi_2) = \Psi_2 H_1 \Psi_1 = E_1 \Psi_1 \Psi_2 .$$

În mod similar se obţine,

$$H_2 (\Psi_1 \Psi_2) = \Psi_1 H \Psi_2 = E \Psi_1 \Psi_2 .$$

Din aceste două relaţii rezultă imediat că $H\Psi = E\Psi$, unde $\Psi = \Psi_1 \Psi_2$, iar $E = E_1 + E_2$.

În continuare vom analiza, în mai multe etape, formarea legăturii chimice covalente în molecula de hidrogen. Fiecare etapă aduce elemente noi şi subliniază cât este de dificil să ne apropiem cu un model teoretic de rezultatele experimentale chiar în cazul unui sistem foarte simplu cum este molecula de hidrogen.

ETAPA 1.Dacă atomii A şi B sunt separaţi prin distanţe suficient de mari, atunci putem considera că electronul 1 se află în vecinătatea atomului A, iar electronul 2 se află în vecinătatea atomului B (fig.3.10). Funcţiile de undă, corespunzătoare celor doi electroni, au forma (Tabelul 3.1),

$$\Psi_A(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_o^3}} \cdot \exp(-r_{a1}/a_o) \quad , \quad \Psi_B(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_o^3}} \cdot \exp(-r_{b2}/a_o) ,$$

iar energia fiecărui atom de hidrogen în starea fundamentală va fi,

$$E_h = -13{,}6058\ eV .$$

Dacă distanţa dintre atomii de hidrogen este atât de mare încât ei nu interacţionează, atunci, conform teoremei de mai sus, funcţia de undă a moleculei de hidrogen se poate exprima prin produsul,

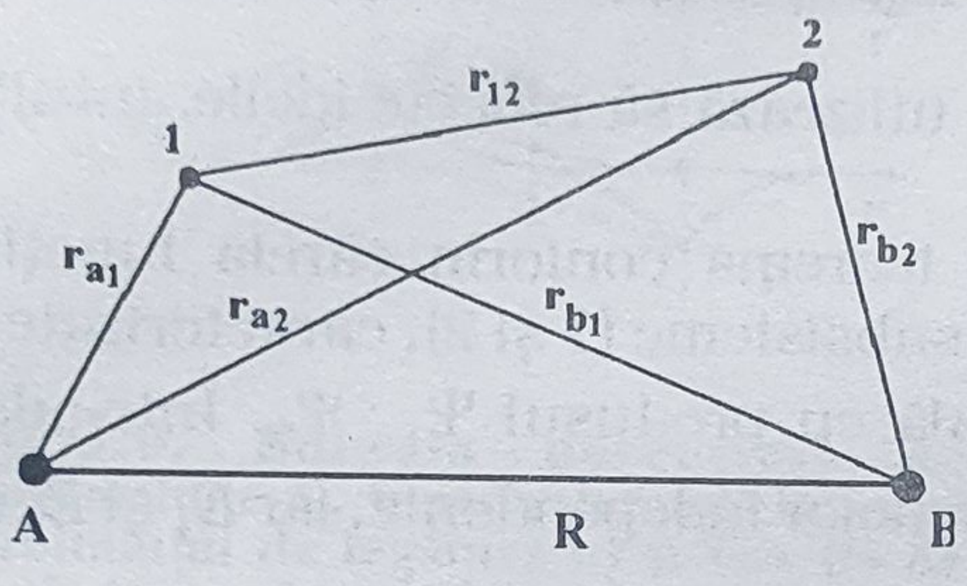


Fig.3.11.Coordonatele moleculei de hidrogen.

$$\Psi = \Psi_1(1) \cdot \Psi_2(2) , \quad (3.3.20)$$

iar energia corespunzătoare, va fi $E = 2 \cdot E_h$. Mai departe, să presupunem că atomii se apropie, unul faţă de altul, şi că funcţia de undă (3.3.20) este apropiată de cea adevărată. În acest caz energia sistemului va fi dată de expresia,

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi \, d\tau}{\int \Psi^2 \, d\tau} . \quad (3.3.21)$$

(simbolul $\int \ldots d\tau$ denotă integrarea după toate coordonatele de care depinde expresia de sub integrală). Principiul variaţional ne permite să afirmăm că energia calculată astfel este cu atât mai apropiată de valoarea ei reală cu cât funcţia de undă (3.3.20) este mai apropiată de valoarea ei adevarată. Hamiltonianul moleculei de hidrogen are forma,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o}\left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R}\right), \quad (3.3.22)$$

unde notaţiile sunt cele din figura 3.11. Astfel, efectuând integrarea, se obţine energia moleculei de hidrogen $E=E(R)$, pentru oricare din distanţele interatomice R. Câteva din integralele care intră în expresia (3.3.21) sunt destul de complicate, dar ele se pot calcula efectiv. Cum $\Psi_A(1)$ şi $\Psi_B(2)$ sunt funcţiile de undă proprii ale hamiltonienilor,

$$H_A = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{a1}} \text{ şi respectiv, } H_A = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{b2}} .$$

calculele se simplifică şi putem scrie,

$$E(R) = 2E_h + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o R} + \iint \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{12}} \Psi_A^2(1)\,\Psi_B^2(2)\,d\tau_1\,d\tau_2 -$$

$$- 2\int \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{a2}} \Psi_B^2(2)\,d\tau_2 \ ,$$

sau

$$E(R) = 2E_h + K(R) \ . \qquad (3.3.23)$$

Semnificaţia termenilor din partea dreaptă a relaţiei de mai sus este următoarea:

- primul termen reprezintă energia a doi atomi de hidrogen liberi;
- al doilea termen reprezintă energie potenţială de respingere a nucleelor ;
- al treilea termen reprezintă energia de respingere a sarcinilor celor doi electroni, $e\,\Psi_A(1)$, iar $e\,\Psi_B(2)$
- al patrulea termen reprezintă energia de atracţie dintre norul electronic localizat în vecinătatea nucleului B şi sarcina nucleului A şi energia de atracţie dintre norul electronic localizat în vecinătatea nucleului A şi sarcina nucleului B .

În expresia (3.3.23) ultimii termrni sunt reuniţi în K(R) şi remarcăm faptul că toţi sunt cauzaţi de interacţiunea coulombiană dintre cei doi electroni şi cele două nuclee ale moleculei de hidrogen. Energia potenţială de interacţiune a doi atomi de hidrogen, calculată cu ajutorul relaţiei (3.3.23), are un minim la distanţa $R = 1{,}7a_o$ şi este foarte mică (-0,25eV) în comparaţie cu valoarea determinată experimental (-4,7eV).

ETAPA 2. Această etapă a fost analizată prima dată de Heitler şi London. Mai sus noi am afirmat că electronul 1 aparţine nucleului A, iar electronul 2 aparţine nucleului B. Dar cum putem noi şti care din electroni este primul şi care este al doilea ? Toţi electronii sunt absolut identici şi nu sunt marcaţi cu anumite semne ca să-i putem deosebi unii faţă de alţii. Chiar dacă la un moment dat am şti care din cei doi electroni este primul şi care este al doilea atunci, după un anumit interval de timp, noi nu mai putem spune care este primul şi care este al doilea. De aici rezultă că funcţia de undă $\Psi_A(2)\cdot\Psi_B(1)$ este la fel de bună, pentru a descrie sistemul, ca şi funcţia $\Psi_A(1)\cdot\Psi_B(2)$. Astfel, noi ar trebui să considerăm

pentru descrierea sistemului o funcţie de undă care să conţină caracteristicile ambelor funcţii. În acest scop, ca funcţie de undă de încercare, se poate utiliza combinaţia lineară,

$$\Psi = C_1 \Psi_1 + C_1 \Psi_2 \ , \qquad (3.3.24)$$

unde $\Psi_1 = \Psi_A(1) \cdot \Psi_B(2)$ şi $\Psi_2 = \Psi_A(2) \cdot \Psi_B(1)$ iar C_1 şi C_2 sunt nişte constante ce urmează a fi determinate. Ecuaţia lui Schrödinger are soluţie în acest caz dacă,

1) $C_2 = C_1$ sau dacă,

2) $C_2 = -C_2$.

În primul caz funcţia de undă este simetrică şi are forma,

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} \cdot \left[\Psi_A(1) \cdot \Psi_B(2) + \Psi_A(2) \cdot \Psi_B(1)\right], \qquad (3.3.25)$$

iar în al doilea caz este antisimetrică şi are forma,

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} \cdot \left[\Psi_A(1) \cdot \Psi_B(2) - \Psi_A(2) \cdot \Psi_B(1)\right], \qquad (3.3.26)$$

unde,

$$\Psi_A(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_o^3}} \cdot \exp\left(-\frac{r_{a1}}{s_o}\right); \quad \Psi_A(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_o^3}} \cdot \exp\left(-\frac{r_{a2}}{a_o}\right)$$

$$\Psi_B(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_o^3}} \cdot \exp\left(-\frac{r_{b1}}{a_o}\right); \quad \Psi_B(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_o^3}} \cdot \exp\left(-\frac{r_{b2}}{a_o}\right) \qquad (3.3.27)$$

iar,

$$S = \int \Psi_A(1)\, \Psi_B(1)\, d\tau_1 = \int \Psi_A(2)\, \Psi_B(2)\, d\tau_2 \ , \qquad (3.3.28)$$

este integrala de suprapunere a funcţiilor de undă.
Valorile energiilor, care corespund funcţiilor de undă (3.3.25) şi (3.3.26), vor fi

$$E_s(R) = 2E_h + \frac{K(R) + A(R)}{1+S^2}\ ; E_a(R) = 2E_h + \frac{K(R) - A(R)}{1-S^2}\ , \qquad (3.3.29)$$

unde K(R) are aceeaşi valoare ca şi în (3.3.23), iar termenul nou care apare este dat de expresia,

$$A(R) = \int \Psi_A(1)\,\Psi_B(2)\cdot\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o}\cdot\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_{b1}}-\frac{1}{r_{a2}}\right)\Psi_A(2)\,\Psi_B(1)\,d\tau_1 =$$

$$= \frac{e^2S^2}{4\pi\varepsilon_o R} + \int\Psi_A(1)\,\Psi_B(2)\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{12}}\,\Psi_A(2)\,\Psi_B(1)\,d\tau -$$

$$- S\int\Psi_A(1)\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{b1}}\,\Psi_B(1)\,d\tau_1 - S\int\Psi_B(2)\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{a2}}\,\Psi_A(2)\,d\tau_2\ ,$$

şi se numeşte energie de schimb deoarece este determinată de acea parte a interacţiunii coulombiene dintre electroni şi nuclee care este cauzată de corelarea mişcării electronilor şi care apare în urma simetrizării funcţiilor de undă în conformitate cu principiul lui Pauli. Acest termen este responsabil de apariţia unui nou tip de energie de legatură dintre cei doi atomi şi este o consecinţă directă a principiului indiscernabilităţii electronilor. Funcţia de unda Ψ_S este simetrică, deoarece $\Psi_s(1,2) = \Psi_s(2,1)$, în timp ce funcţia Ψ_a este antisimetrică întrucât $\Psi_a(1,2) = -\Psi_a(2,1)$. Remarcăm faptul că funcţiile de undă (3.3.25) şi (3.3.26) nu reprezintă funcţiile de undă complete deoarece nu conţin contribuţiile de spin. Cum în natură se realizează numai funcţii proprii antisimetrice după coordonatele spaţiale şi de spin, se pot forma următoarele combinaţii lineare antisimetrice,

$$\Psi_L = \frac{1}{\sqrt{2\,(1+S^2)}}\left[\Psi_A(1)\,\Psi_B(2)+\Psi_A(2)\,\Psi_B(1)\right]\left[\alpha(\sigma_1)\,\beta(\sigma_2)-\alpha(\sigma_2)\,\beta(\sigma_1)\right]$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2\,(1+S^2)}}\left[\Psi_A(1)\,\Psi_B(2)-\Psi_A(2)\,\Psi_B(1)\right]\cdot\begin{cases}\alpha(\sigma_1)\,\alpha(\sigma_2)\\ \beta(\alpha_1)\,\beta(\sigma_2)\\ \alpha(\sigma_1)\,\beta(\sigma_2)+\beta(\sigma_1)\,\alpha(\sigma_2)\end{cases}$$

unde $\alpha(\sigma)$ şi $\beta(\sigma)$ sunt funcţiile de undă de spin ($\alpha(+1)=\beta(-1)=1$, $\alpha(-1)=\beta(+1)=0$), iar σ este coordonata de spin. Aceste funcţii (Ψ_A şi Ψ_L) conţin contribuţia de spin ca factor. Pentru calcularea energiei se poate trece peste partea de spin şi utiliza numai funcţiile de coordonate (3.3.25) şi (3.3.26).

Mărimile K(R) şi A(R) din (3.3.29) au acelaşi semn (sunt negative) şi deci valoarea cea mai coborâtă a energiei se va obţine pentru funcţia de undă simetrică (3.3.25) şi va fi dată de expresia lui $E_s(R)$ din (3.3.29). Ţinând cont de funcţiile (3.3.27) se pot calcula integralele K(R) şi A(R) şi astfel se obţine dependenţa energiei totale în funcţie de distanţa R dintre

cei doi atomi care interacţionează. Rezultatele calculelor sunt reprezentate în figura 3.12. În cazul curbei $E_s = E_s\,(R)$ se observă un minim la aceeaşi distanţă dintre nucleee ca şi în cazul anterior ($R=1,7a_o=0,9Å$), dar la o adâncime mult mai mare ($E_s=-3,14eV$), care este deja comparabilă cu valoarea experimentală ($E_s=-4,74eV$). Curba $E_s(R)$ corespunde stării de spin triplete în timp ce curba $E_a(R)$ corespunde stării de spin singlete şi nu

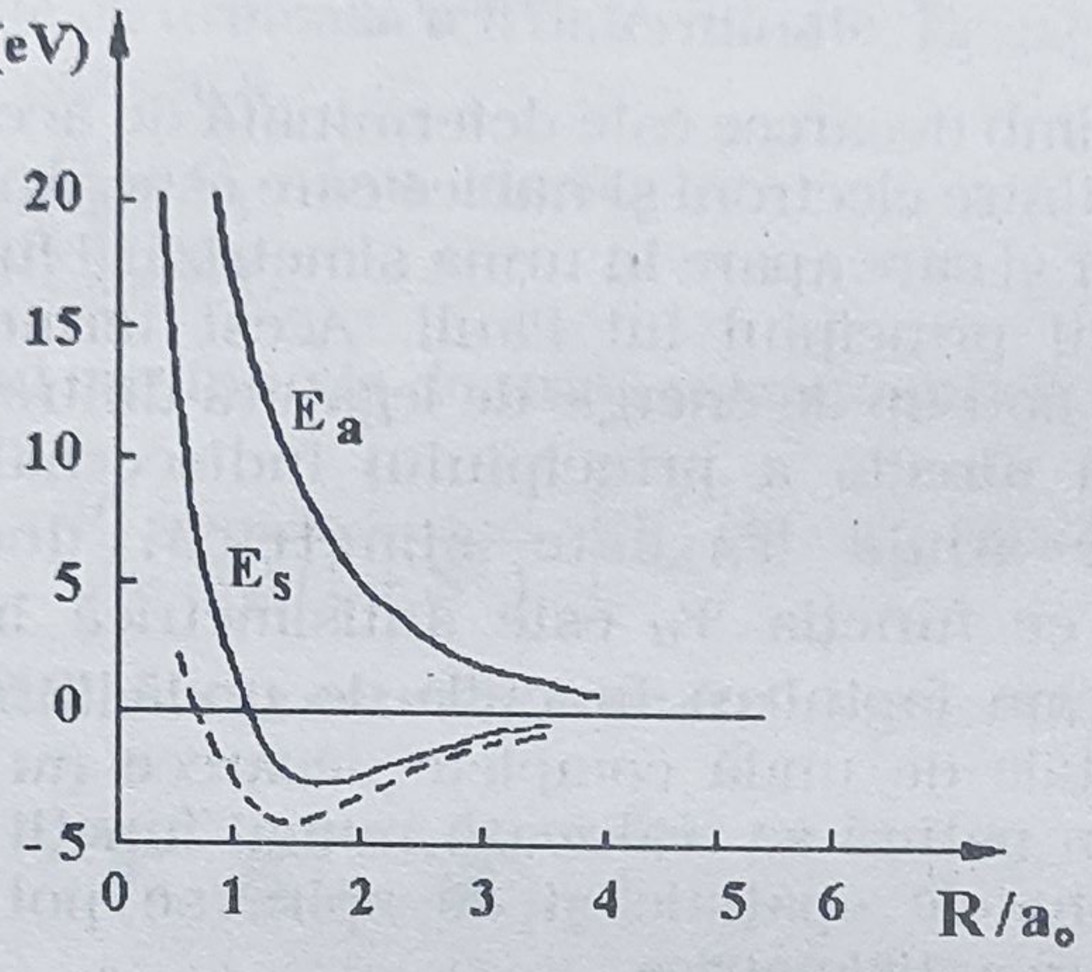


Fig.3.12. Dependenţa energiei de interacţiune a unui sistem format din doi atomi de hidrogen pentru cele două stări de spin: E_A - starea de spin tripletă; E_S - starea de spin singletă. Prin linie puctată este reprezentată curba experimentală pentru starea de spin singletă.

prezintă un minim în funcţie de R (Fig.3.12).

ETAPA 3. În scopul de a îmbunătăţi funcţia de undă noi vom apela din nou la o idee care rezultă din analiza fenomenelor fizice care au loc. Astfel, când un atom se apropie de celalălt ei vor interacţiona reciproc. Cei doi electroni vor fi atraşi simultan de cele două nuclee şi deci orbitalii lor se vor deforma, fapt care se va manifesta prin modificarea exponenţialelor orbitalilor atomici Ψ_A şi Ψ_B. Astfel, în loc de $\Psi_A=(\pi\,a_o^3)^{-1/2}\cdot\exp(-r_a/a_o)$, noi ar trebui să încercăm o funcţie de forma ,

$$\Psi_A = N\cdot\exp\left(-c\cdot\frac{r_a}{a_o}\right), \qquad (3.3.30)$$

unde N este un factor de normare iar c este o constantă care depinde de distanţa dintre nuclee şi care se determină din condiţia de minim a energiei potenţiale de interacţiune. Noi cunoaştem dinainte numai comportarea constantei c în funcţie de distanţa dintre cei doi atomi de hidrogen. La distanţe mari dinre atomi, când $R\to\infty$, cel de al doilea atom nu acţionează asupra primului şi deci $c\to 1$. Când distanţele dintre cei doi atomi sunt

foarte mici, adică, $R \to 0$, ei se contopesc şi vor forma un atom de heliu pentru care coeficientul c are o valoare apropiată de 1,625. În figura 3.13 este prezentată dependenţa constantei c în funcţie de distanţa R dintre cele două nuclee. La distanţa de echilibru dintre nuclee $R \approx 1{,}7\ a_o = 0{,}9$ Å, constanta $c \approx 1{,}166$, iar energia de legătură $E_s = -3{,}76\ eV$, valoare care este mult mai apropiată de valoarea experimentală $E_s = -4{,}74\ eV$.

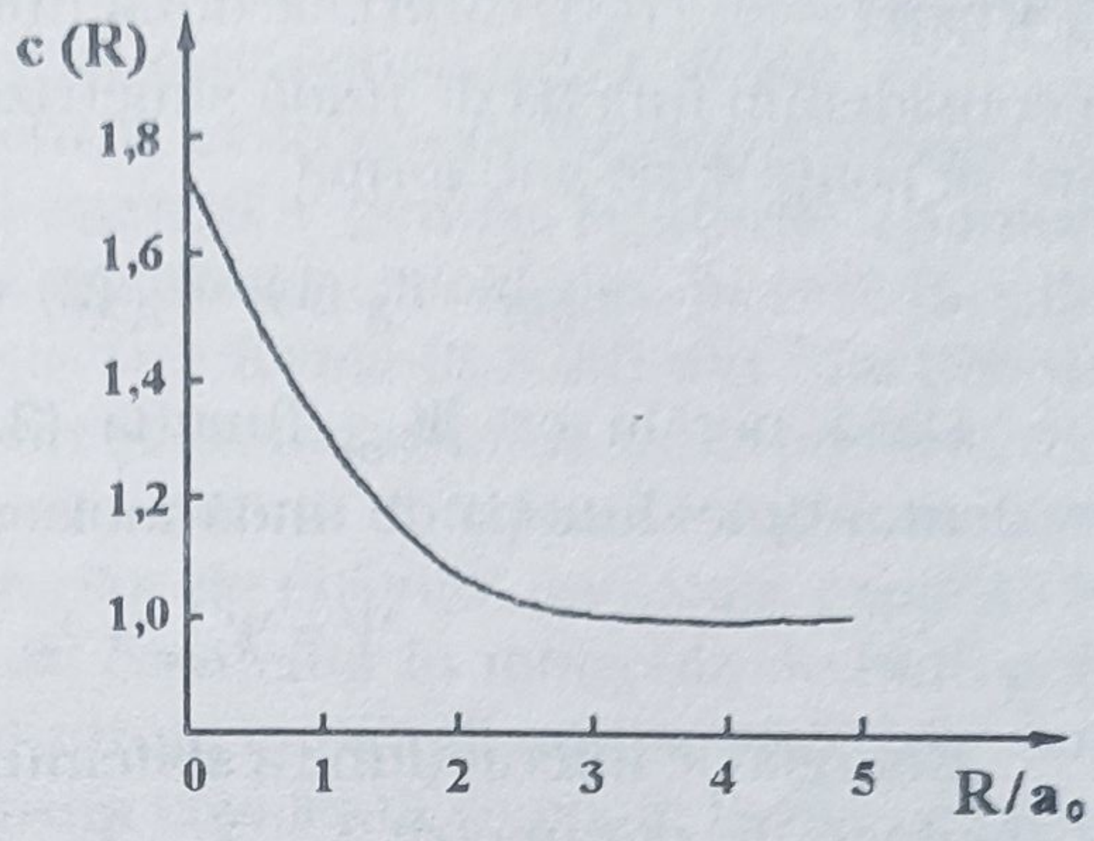


Fig.3.13. Dependenţa constantei c de distanţa dintre nucleele de hidrogen.

ETAPA 4. Apelând la anumite consideraţii din domeniul chimiei putem găsi o nouă cale pentru a îmbunătăţi funcţia de undă.

În momentul când atomii se apropie la o distanţă mică va avea loc fenomenul de polarizare reciprocă a orbitelor electronice în aşa fel încât norul de sarcină electronică nu va mai fi simetric în raport cu nucleul. Acest fenomen este similar cu efectul Stark şi poate fi inclus în funcţia de undă prin înlocuirea orbitalului atomic sferic printr-un orbital polarizat de forma,

$$\Psi_A = (\lambda_1 + \lambda_2 \cdot x) \cdot \exp\left(-c \cdot \frac{r_a}{a_o}\right), \qquad (3.3.31)$$

unde axa x este orientată de la nucleul A spre nucleul B. O expresie similară se poate scrie şi pentru funcţia de undă Ψ_B. Parametrii λ_1 , λ_2, cât şi parametrul c urmează a fi determinaţi din condiţiile de minim pentru energia sistemului format din cei doi atomi care interacţionează. În acest caz, pentru energia de legătură, se obţine $E_s = -4{,}02\ eV$, valoare care se apropie şi mai mult de ceea ce se obţine experimental.

ETAPA 5. Se poate utiliza încă o idee din chimie pentru a îmbunătăţi funcţia de undă. Când sunt apropiaţi atomii are loc nu numai o micşorare a razelor orbitalilor atomici şi o polarizare a norului electronic dar va exista şi o probabilitate finită ca cei doi electroni să se afle în vecinătatea aceluiaşi nucleu. Acest fenomen nu este imposibil dacă ţinem cont de faptul că ionul de hidrogen H^- există şi este destul de stabil. Când ambii electroni se află

în vecinătatea nucleului A, funcţia de undă are forma $\Psi_A(1) \cdot \Psi_A(2)$, unde $\Psi_A \approx \exp(-cr_a/a_o)$. Cum cele două nuclee sunt absolut identice va trebui să considerăm funcţia de undă simetrizată (în raport cu cele două nuclee), care se poate scrie sub forma,

$$\Psi_{ion} = \Psi_A(1) \cdot \Psi_A(2) + \Psi_B(1) \cdot \Psi_B(2)$$

Dacă notăm cu Ψ_{cov} funcţia (3.3.31), care are un caracter pur covalent, atunci funcţia de undă moleculară se poate scrie sub forma,

$$\Psi = \Psi_{cov} + \lambda_3 \cdot \Psi_{ion} .$$

Energia de interacţiune a sistemului, calculată cu o astfel de funcţie, va depinde de parametrii λ_1 , λ_2 , λ_3 , c , c' şi R. Minimizând energia în raport cu aceşti parametri, pentru energia de legătură a moleculei de hidrogen se obţine $E_s = -4{,}1\ eV$, valoare care diferă foarte puţin de cea anterioară ($E_s = -4{,}02\ eV$). Acest rezultat arată că în cazul moleculei de hidrogen componenta ionică a legăturii este foarte slabă în comparaţie cu componenta covalentă. Dependenţa parametrului variaţional λ_3 de distanţa dintre nuclee este prezentată în figura 3.14 (Ψ_{ion} şi Ψ_{cov} sunt normate separat).

Aşa cum era de aşteptat, din această figură rezultă că la distanţe inter- atomice mari componenta ionică a legăturii dispare. Remarcăm, de asemenea, că valoarea maximă a parametrului λ_3 se obţine când distanţa dintre cele două nuclee corespunde stării de echilibru.

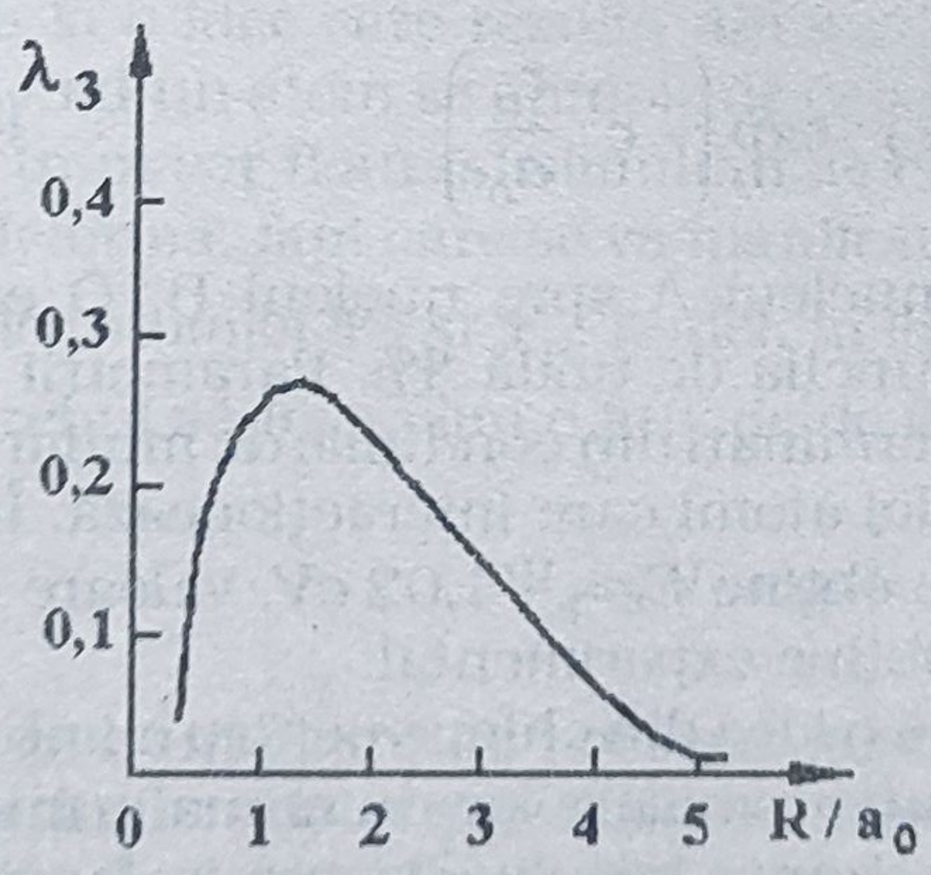


Fig.3.14. Dependenţa parametrului variaţional λ_3 de distanţa dintre nucleele moleculei de hidrogen.

Rezumând momentele analizate mai sus putem spune că legătura chimică care se realizează, chiar în cel mai simplu caz al moleculei de hidrogen, întruneşte simultan caracteristici specifice legăturilor covalente, polare şi ionice (evident în proporţii diferite). Valori mult mai precise pentru energia de

legătură a moleculei de hidrogen s-au obţinut prin includerea în funcţia de undă a distanţei r_{12} dintre cei doi electroni sau prin considerarea unor funcţii de undă cu mai mulţi parametri variaţionali (până la 50).

Analiza prezentată mai sus pentru molecula de hidrogen constituie cel mai simplu model de calcul al energiilor pentru legăturile chimice, cunoscut sub denumirea de *metoda legaturilor de valenţă*, în care funcţia de undă a sistemului se construieşte sub forma (3.3.24) din funcţiile de undă unielectronice ale atomilor liberi şi ţinând cont de toate permutările posibile ale electronilor. Prin urmare, natura forţelor de legătură, din punctul de vedere al "*metodei legăturilor de valenţă*", se poate explica cu ajutorul mecanicii cuantice. Legătura covalentă în molecula de hidrogen se realizează cu ajutorul celor doi electroni cu spinii antiparaleli. În cazul atomilor cu mai mulţi electroni legătura covalentă se poate forma pe baza aceloraşi principii. Cu toate acestea, este posibilă şi o altă situaţie de apariţie a legăturii covalente prin împerecherea a doi electroni cu spinii orientaţi în sensuri opuse. Într-adevăr, dacă unul din atomi (sau grup de atomi) - numit donor - are un surplus de electroni care nu participă la formarea legăturilor, atunci ei pot fi cedaţi unui alt atom - numit acceptor - şi care are un orbital liber. O astfel de legătură covalentă, la care participă din nou doi electroni cu spinii orientaţi în sensuri opuse, se numeşte *legatură covalentă de tip acceptor - donor*.

3.3.4. HIBRIDIZAREA

Toţi orbitalii atomici, cu excepţia orbitalilor s, nu au simetrie sferică. Din aceste motive, formarea legăturilor covalente orientate se poate explica prin combinarea orbitalilor p între ei cât şi cu orbitalii s. Procesul de formare a legăturilor direcţionate prin acest procedeu se numeşte *hibridizare*.

Atât în cazul moleculelor poliatomice cât şi în cazul solidelor atomii au o dispunere spaţială bine definită. Pentru a explica structura geometrică a moleculelor poliatomice sau structura cristalină a solidelor trebuie ţinut cont de *caracterul direcţional* al legăturilor chimice. Mecanica cuantică poate da o explicaţie calitativă simplă a caracterului direcţional al legăturilor chimice dintre atomi în molecule sau în diferite corpuri solide. Evident, caracterul direcţional al legăturilor chimice se manifesta când atomul are doi sau mai mulţi electroni de valenţă. Să analizăm câteva exemple simple.

În acest scop să considerăm mai întâi molecula de apă. Atomul de oxigen, în starea fundamentală, are configuraţia electronică $1s^2 2s^2 2p^4$. Doi electroni din starea p au spinii antiparaleli iar ceilalţi doi au spinii

paraleli şi sunt caracterizaţi de funcţiile de undă Ψ_{2p_x} şi Ψ_{2p_y}. Aceşti doi electroni sunt electronii de valenţă ai oxigenului şi vor participa la formarea legăturilor chimice cu atomii de hidrogen. Ţinând cont de rezultatele obţinute în cazul moleculei de hidrogen, energia uneia din legăturile O–H va fi determinată, în cea mai mare parte, de integrala de schimb în raport cu Ψ_{2p_x} şi Ψ_H (funcţia de undă a electronului ce aparţine unuia din atomii de hidrogen), spre exemplu. Integrala de schimb este însă proporţională cu integrala de suprapunere dintre Ψ_{2p_x} şi Ψ_H. Cum Ψ_{2p_x} are valoarea maximă de-a lungul axei OX, atât integrala de schimb cât şi integrala de suprapunere vor avea valori maxime când atomul de hidrogen se află pe direcţia axei OX, adică energia de legătură este maximă când legătura este localizată şi dirijată pe direcţia axei OX. În mod asemănător se poate arăta că o a doua legătură O-H este orientată pe direcţia axei OY. Cum axele OX şi OY sunt perpendiculare rezultă că axele interatomice ale celor două legături O-H ar trebui să facă între ele un unghi drept. Din cauza forţelor de respingere dintre cei doi protoni, unghiul dintre cele două direcţii ale legăturilor chimice O-H, este ceva mai mare decât un unghi drept, având o valoare de 104,5°(fig.3.15).

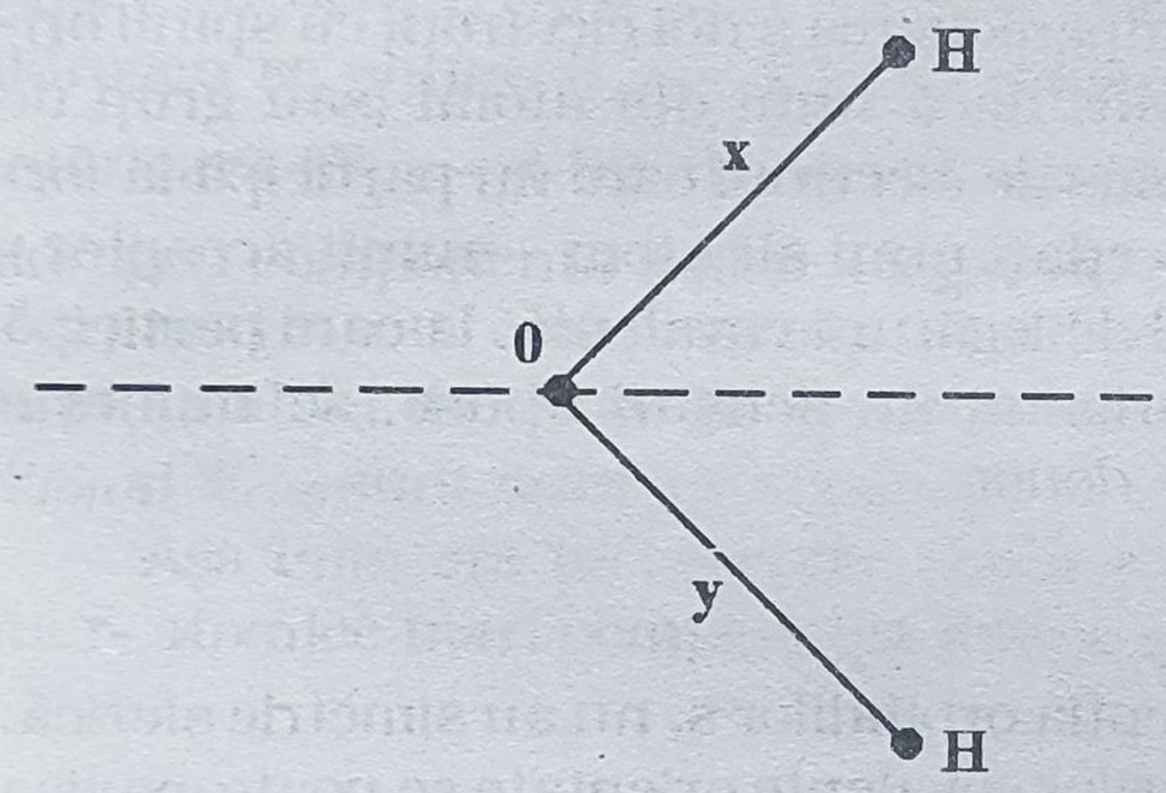


Fig.3.15. Structura moleculei de apă.

În mod asemănător se poate analiza şi formarea unor molecule mai complicate, de exemplu, molecula de amoniac NH_3. În starea fundamentală atomul de azot are configuraţia electronică $1s^2 2s^2 2p^3$. Cei trei electroni p sunt electroni de valenţă şi au spinii paraleli. Orbitalii electronilor de valenţă Ψ_{2p_x}, Ψ_{2p_y} şi Ψ_{2p_z} au valori maxime de-a lungul axelor OX, OY, şi OZ. De aici rezultă tendinţa atomului de azot de a forma

trei legături direcţionate, care fac între ele unghiuri drepte. Astfel, molecula de amoniac, NH_3, are forma unui tetraedru, care într-un vârf are un atom de N, iar în celalalte trei se află atomii de hidrogen şi unghiurile H-N-H sunt egale cu 90°. Valoarea experimentală a unghiului dintre legăturile H-N şi N-H este de 108° deoarece între cei trei protoni se exercită forţe puternice de repulsie. Nu întotdeauna starea de valenţă a unui atom se poate defini aşa de uşor, ca în exemplele de mai sus. La formarea unui compus chimic, de regulă, are loc o restructurare a orbitelor electronice ale atomului şi din aceste motive starea de valenţă în compusul chimic se deosebeşte de starea atomului liber. De exemplu, atomul liber de carbon are configuraţia electronică $1s^2 2s^2 2p^2$ care corespunde unei stări bivalente. Este însă cunoscut faptul că atomul de carbon intră în combinaţiile chimice ca un atom tetravalent, de exemplu, în compuşii CH_4, CCl_4, $C(CH_3)_4$ şi mulţi alţii. Cele patru valenţe ale atomului de carbon în astfel de compuşi sunt absolut echivalente şi sunt orientate, unele faţă de altele, plecând de la atomul de carbon, sub acelaşi unghi de 109°28'. Astfel de unghiuri se formează între liniile care pleacă din centrul unui tetraedru regulat spre cele patru vârfuri şi din aceste motive se spune că direcţiile legăturilor de valenţă ale atomului de carbon fac între ele unghiuri tetraedrice.

Cristalul de diamant poate fi analizat ca o moleculă gigantică în care fiecare atom de carbon este legat de alţi patru atomi de carbon prin intermediul forţelor de legătură covalente, care fac unghiuri tetraedrice între ele. Explicarea teoretică a unei astfel de stări de valenţă a atomului de carbon se poate realiza uşor dacă se ţine cont de faptul că energiile stărilor 2s şi 2p sunt relativ apropiate.

Stării fundamentale a atomului de carbon îi revine configuraţia electronică $1s^2 2s^2 2p^2$ şi, având numai doi electroni p neîmperecheaţi, ne-am aştepta ca atomul de carbon să fie bivalent. În realitate însă, în marea majoritate a combinaţiilor sale chimice, el este tetravalent, ceea ce implică participarea a patru electroni, cu spinii paraleli, la formarea legăturilor de valenţă. Pentru a satisface această condiţie, atomul de carbon trebuie adus în starea excitată, cu configuraţia electronică $1s^2 2s^1 2p^3$, prin aducerea unui electron din starea 2s în starea 2p. Atât din rezultatele experimentale cât şi din evaluările teoretice rezultă că pentru trecerea atomului de carbon din starea fundamentală în starea excitată este necesară o energie de 4,2eV. Această energie este supracompensată de energia care se degajă la formarea legăturii cu atomii de hidrogen, clor sau de altă natură şi care este de ordinul a 7eV. Acest proces de pregătire a atomului de carbon pentru a intra în compuşii chimici ca un element tetravalent se numeşte *hibridizare*. În acest proces de hibridizare este

implicat un orbital s şi trei orbitali p şi din acest motiv este numit *hibridizare* sp^3 . În aceste condiţii ne-am aştepta ca atomul de carbon să formeze trei legături de valenţă de un anumit fel şi o a patra de alt fel, deoarece orbitalii sunt direcţionaţi iar orbitalul s este sferic. De asemenea, legăturile p-p ar trebui să formeze între ele unghiuri de 90° iar legăturile s-p, unghiuri diferite. Nici una din aceste cerinţe nu este confirmată experimental. În majoritatea compuşilor, cele patru legături ale atomului de carbon sunt absolut echivalente şi fac între ele unghiuri constante de 109°28'.

Împărţirea categorică a electronilor şi orbitalilor carbonului în electroni şi orbitali atomici s şi p trebuie abandonată. Prin hibridizare electronii şi orbitalii corespunzători îşi uniformizează proprietăţile lor fundamentale şi capătă un caracter mixt (hibrid). Cei patru orbitali ai atomului de carbon sunt descrişi de funcţiile de undă (3.2.12) şi (3.2.13), normate la unitate pe o sferă de rază unitară,

$$\begin{cases} |\, s> = Y_{1,1} = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} ; \\ |\, p_x> = \frac{1}{\sqrt{2}}\cdot(Y_{1,1} + Y_{1,-1}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\cos\varphi \ ; \\ |\, p_y> = \frac{-i}{\sqrt{2}}\cdot(Y_{1,1} - Y_{1,-1}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\,\sin\varphi \ ; \\ |\, p_z> = Y_{1,0} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \ . \end{cases} \tag{3.3.32}$$

Stările de valenţă ale atomului de carbon $1s^2 2s^1 2p^3$ care se realizează în urma mixării orbitalilor $|s>$, $|p_x>$, $|p_y>$ şi $|p_z>$, nu vor mai fi descrise de funcţiile de undă (3.3.32), ci de combinaţiile lineare ale acestora,

$$\begin{cases} \Psi_1 = a_1\,|s> + b_1\,|p_x> + c_1\,|p_y> + d_1\,|p_z> \ , \\ \Psi_2 = a_2\,|s> + b_2\,|p_x> + c_2\,|p_y> + d_2\,|p_z> \ , \\ \Psi_3 = a_3\,|s> + b_3\,|p_x> + c_3\,|p_y> + d_3\,|p_z> \ , \\ \Psi_4 = a_4\,|s> + b_4\,|p_x> + c_4\,|p_y> + d_4\,|p_z> \ , \end{cases} \tag{3.3.33}$$

cărora le vom pune condiţiile să fie normate, ortogonale între ele şi să mijlocească o legătură cât mai puternică.

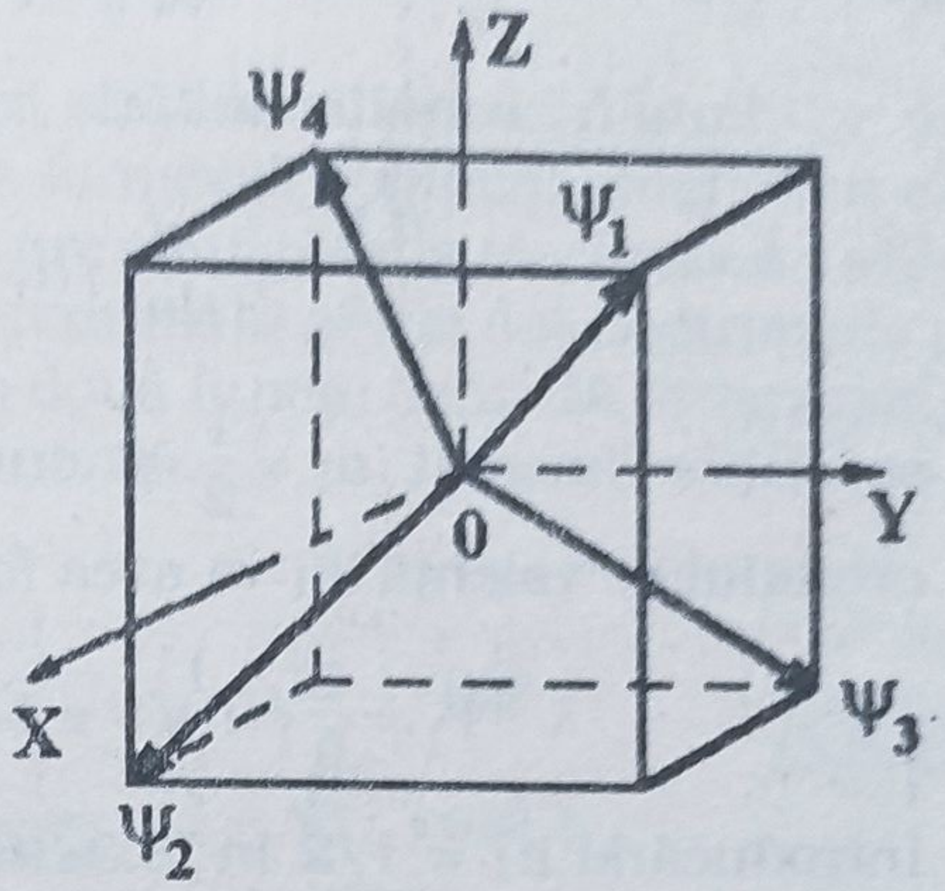


Fig.3.16. Orientarea tetraedrică a legăturilor de valenţă realizate prin hibridizarea sp^3.

Dacă considerăm primul orbital din (3.3.33) atunci, din condiţia de normare rezultă,

$$a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + d_1^2 = 1 \quad . \tag{3.3.34}$$

Direcţia din spaţiu în care acest orbital are valoarea maximă este arbitrară şi o vom alege de-a lungul diagonalei (1 1 1) a unui cub în al cărui centru se află atomul de carbon şi ale cărui laturi sunt paralele cu axele OX, OY şi OZ (fig.3.16). Această alegere impune egalitatea coeficienţilor b_1 , c_1 , d_1 şi deci,

$$\Psi_1 = a_1 \mid s> + b_1 \left(\mid p_x> + \mid p_y> + \mid p_z> \right), \tag{3.3.35}$$

iar din condiţia de normare (3.3.34), avem

$$a_1^2 + 3b_1^2 = 1 \quad , \tag{3.3.36}$$

pentru direcţia diagonalei (1 1 1) se pot scrie relaţiile,

$$\sin\varphi = \cos\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} \;, \qquad \cos\theta = \frac{1}{\sqrt{3}} \;, \qquad \sin\theta = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \;,$$

şi, ţinând cont de (3.3.32), obţinem,

$$\mid p_x> = \mid p_y> = \mid p_z> = \mid s> = \frac{1}{\sqrt{4\,\pi}} \;. \tag{3.3.37}$$

Din relaţiile (3.3.35)-(3.3.37), pentru orbitalul de valenţă, obţinem,

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{4\,\pi}} \cdot \left(a_1 + \sqrt{3} \cdot \sqrt{1 - a_1^2} \right) . \qquad (3.3.38)$$

Punând condiţia ca tăria legăturii să fie maximă,

$$\frac{d\,\Psi_1}{da_1} = \frac{d}{da_1} \left(a_1 + \sqrt{3} \cdot \sqrt{1 - a_1^2} \right) = 0 ,$$

se obţine imediat $a_1 = \frac{1}{2}$ şi cu relaţia (3.3.36), găsim $b_1 = \frac{1}{2}$. Astfel, orbitalul de valenţă Ψ_1 va avea forma,

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} \left(|\, s > + |\, p_x > + |\, p_y > + |\, p_z > \right) .$$

Introducând $a_1 = 1/2$ în (3.3.38), pentru valoarea maximă a orbitalului Ψ_1 se obţine $(2/\sqrt{4\,\pi}\,)$. Procedând la fel şi în cazul orbitalilor Ψ_2 , Ψ_3 şi Ψ_4, obţinem sistemul,

$$\begin{cases} \Psi_1 = \frac{1}{2} \cdot \left(|s> + |p_x> + |p_y> + |p_z> \right) , \\ \Psi_2 = \frac{1}{2} \cdot \left(|s> + |p_x> - |p_y> - |p_z> \right) , \\ \Psi_3 = \frac{1}{2} \cdot \left(|s> - |p_x> + |p_y> - |p_z> \right) , \\ \Psi_4 = \frac{1}{2} \cdot \left(|s> - |p_x> - |p_y> + |p_z> \right) . \end{cases} \qquad (3.3.39)$$

Funcţiile (3.3.39) sunt normate şi ortogonale între ele şi fiecare are valoarea maximă $(2/\sqrt{4\,\pi})$, cea mai mare valoare care poate rezulta din combinaţia lineară a funcţiilor 2s şi 2p. Astfel, cei patru orbitali de valenţă sunt echivalenţi şi diferă între ei numai prin orientarea în spaţiu. Ei sunt orientaţi în direcţiile (111), $(1\,\bar{1}\,\bar{1})$, $(\bar{1}\,1\,\bar{1})$ şi $(\bar{1}\,\bar{1}\,1)$ dintr-un cub (fig.3.16), adică spre vârfurile unui tetraedru regulat în al cărui centru se află atomul de carbon. Orbitalii Ψ_1 ,...., Ψ_4 fiind orientaţi spre virfurile unui tetraedru, hibridizarea sp^3 se mai numeşte şi *hibridizare tetraedrică sau tetragonală* iar orbitalii se mai numesc şi *orbitali tetraedrali sau trigonali.*

Energia necesară pentru a aduce atomul de carbon din starea $1s^2 2s^2 2p^2$ în starea $1s^2 2s^1 2p^3$, caracterizată prin funcţiile de undă (3.3.39), este mai mică decât energia care se degajă în urma realizării legăturilor covalente ale atomului de carbon (aflat în starea de valenţă tetragonală) cu alţi patru atomi de hidrogen, clor, carbon sau de altă natură.

Patru valenţe tetraedrice se pot observa şi în cazul atomilor de Si, Ge sau Sn care în starea fundamentală au configuraţia electronică ns^2np^2 (n=3,4,5).

Reorganizarea stărilor electronice are loc şi în cazul atomilor din grupele II, III, V, VI şi VII când aceştia formează compuşi chimici cu alţi atomi. De exemplu, atomul liber de Be are configuraţia electronică $1s^22s^2$ iar starea de valenţă $1s^22s^12p^1$ este determinată de cei doi electroni de pe orbitele periferice care sunt descrise de două funcţii de undă ortogonale şi normate pe suprafaţa sferică de rază unitară,

$$\begin{cases} \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(|s> + |p_z> \right) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} \cdot \left(1 + \sqrt{3} \cdot \cos\theta \right) \\ \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(|s> - |p_z> \right) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} \cdot \left(1 - \sqrt{3} \cdot \cos\theta \right) . \end{cases} \qquad (3.3.40)$$

Densitatea de probabilitate, determinata de funcţia de undă Ψ_1 din (3.3.40) are o valoare maximă pe direcţia axei OZ iar funcţia de undă Ψ_2 are valoarea maximă a densităţii de probabilitate în sensul opus axei OZ, adică pentru $\theta=180^o$. Prin urmare, cele două valenţe ale Be sunt orientate în sensuri opuse. De exemplu, molecula BeCl , este o moleculă lineară. Hibridizarea, descrisă de funcţiile de undă (3.3.40) se numeşte *hibridizare diagonală* (numită, de asemenea, şi *digonală*) sau *sp*.

Configuraţia electronică a atomului liber de bor este $1s^22s^22p^1$ iar în urma formării compuşilor chimici se transformă în $1s^22s^12p^2$. Astfel, cei trei electroni de valenţă vor ocupa stările descrise de funcţiile de undă,

$$\begin{cases} \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \left(|s> + \sqrt{2} \cdot |p_x> \right) , \\ \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \left(\sqrt{2} \cdot |s> - |p_x> + \sqrt{3} \cdot |p_y> \right) , \\ \Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \left(\sqrt{2} \cdot |s> - |p_x> - \sqrt{3} \cdot |p_y> \right) . \end{cases} \qquad (3.3.41)$$

Hibridizarea, descrisă de funcţiile (3.3.41) se numeşte *hibridizare trigonală* sau sp^2 . În acest tip de hibridizare unul din orbitalii primari (de exemplu, $|p_z>$) rămâne neschimbat iar mixarea se face numai între orbitalii $|s>$, $|p_x>$ şi $|p_z>$. Cei trei orbitali de legătură (Ψ_1 , Ψ_2 şi Ψ_3) au valori maxime în planul determinat de OX şi OY şi fac între ei un unghi de 120°.

Astfel, în urma formării compuşilor chimici sau a cristalelor are loc fenomenul de reorganizare (mixare, hibridizare) a orbitelor electronice ale atomilor liberi.

În afară de modificările configuraţiilor electronice ale atomilor, discutate mai sus, sunt posibile şi modificări mult mai importante, când electronul unui atom din moleculă se deplasează de la un alt atom, fapt care determină apariţia unei legături ionice suplimentare. De exemplu, în unii compuşi chimici (NH_4Cl sau NH_4Br), azotul intră sub forma unui ion pozitiv N^+. Prin trecerea unui electron de la atomul de azot la alţi atomi din moleculă se formează ionul pozitiv de azot cu configuraţia electronică $1s^2 2s^1 2p^3$, care corespunde unui ion tetravalent. Din aceste motive ionul pozitiv de azot poate forma legături covalente cu patru atomi de hidrogen şi o legătură ionică cu ionul negativ de halogen (Cl^- sau Br^-). Cu toate că o astfel de reorganizare a orbitelor electronice se face cu consum de energie, legăturile chimice dintre atomi în moleculă sau în cristale se realizează cu degajarea unei cantităţi de energie care este mai mare decât cea consumată.

Interacţiunea ionică în moleculă sau în cristal este caracterizată de numărul vecinilor care înconjoară fiacare ion. În molecula de NaCl fiecare ion are un singur vecin, în timp ce, în cristalul de NaCl fiecare ion de Na este inconjurat de şase ioni de Cl. În cristalul de CsCl fiecare ion de Cl este înconjurat de opt ioni de cesiu. Atât cristalul de NaCl cât şi cristalul de CsCl pot fi considerate nişte molecule gigantice.

Întrucât apariţia interacţiunilor cu caracter ionic are loc în urma deplasării electronilor de la unii atomi la alţi atomi din moleculă rezultă că molecula va deveni un dipol electric. În anumite situaţii, datorită simetriei distribuţiei spaţiale a sarcinilor electrice aceşti dipoli nu se pot realiza.

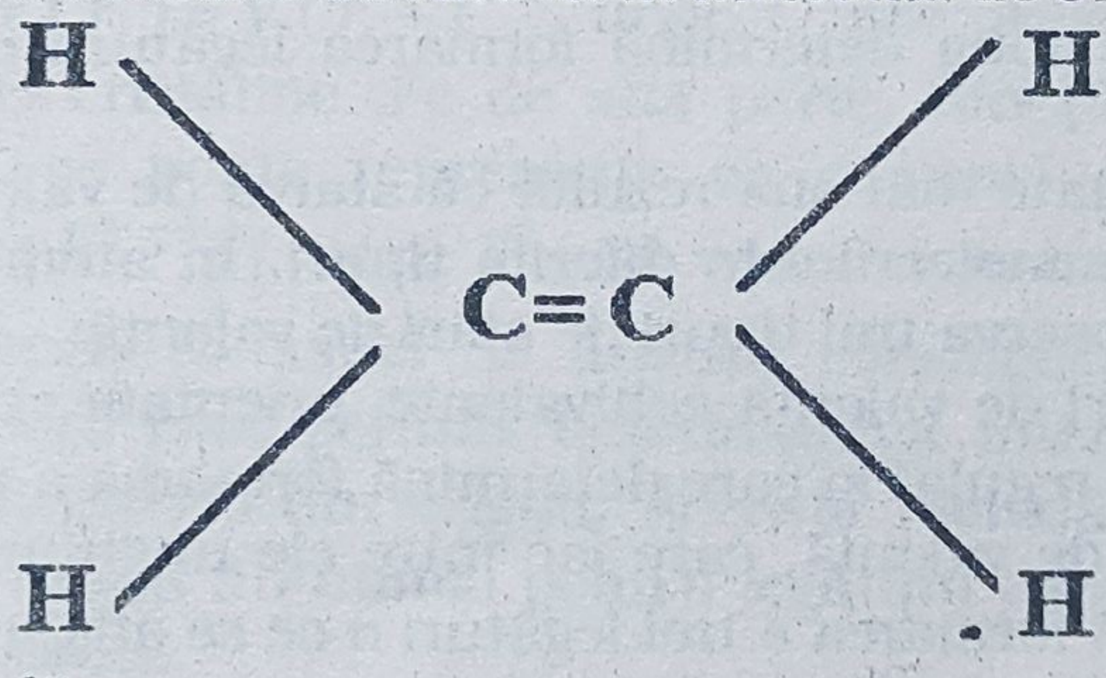
În anumite molecule legăturile dintre atomi nu se realizează printr-o pereche de electroni ci prin două sau trei perechi. Astfel de legături sunt numite *legături duble* şi respectiv, *legături triple*. Un exemplu tipic de legătură triplă îl constituie molecula de azot N_2, care se poate reprezenta sub forma N≡N. Aşa cum s-a arătat mai sus, starea de valenţă a atomului de azot este determinată de stările electronice $|p_x>$, $|p_y>$ şi $|p_z>$, care formează trei legături, de valenţă, orientate sub unghiuri drepte, unele în raport cu altele.

Dacă orientăm axa OZ pe direcţia dreptei care uneşte doi atomi de azot atunci una din legăturile chimice se formează prin suprapunerea funcţiilor de undă $|p_z>$ de la cei doi atomi. Funcţia de undă moleculară corespunzătoare nu depinde de unghiul φ, adică nu se modifică în urma rotaţiilor în jurul axei OZ şi în urma reflexiilor în toate planele care trec

prin axa OZ. Electronii care formează o astfel de legătură se numesc *electroni* σ. Să notăm faptul că electronii care formează o singură legătură între doi atomi sunt întotdeauna *electroni* σ. Celelalte două perechi de electroni din molecula de azot N_2 formează alte două legături chimice. O pereche de electroni formează legătura chimică prin suprapunerea funcţiilor de undă ale stărilor $|p_z>$ ale celor doi atomi. A doua pereche de electroni - prin suprapunerea funcţiilor de undă $|p_y>$. Funcţia de undă a moleculei, formată din orbitalii $|p_y>$, schimbă de semn în urma reflexiilor în planul care trece prin axa OZ, adică prin dreapta care uneşte atomii (când acest plan este perpendicular pe axa OY), deoarece funcţia $|p_y>$ conţine pe sinφ care schimbă de semn când $\varphi \to -\varphi$. Electronii care formează o astfel de legătură se numesc *electroni* π. Evident, energia legăturii, realizată de electronii π , este mai mică decât energia de legătură formată de electronii σ (funcţiile de undă se suprapun mai puţin). Perechea de electroni, care se află în starea determinată de funcţia de undă formată din funcţiile atomice $|p_x>$, este, de asemenea, o pereche de electroni π, deoarece această funcţie schimbă de semn în urma reflexiei în planul perpendicular pe axa OX şi care trece prin linia de legătură.

Atomii de carbon pot forma între ei şi legături duble. O astfel de legătură se observă, de exemplu, în molecula de etilenă;

Starea de valenţă a atomilor de carbon în molecula de etilenă este descrisă



de funcţiile de undă.

$$\begin{cases} \Psi_1 = |p_z> \ , \\ \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \left(|s> + \sqrt{2} \cdot |p_x> \right) \ , \\ \Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \left(\sqrt{2} \cdot |s> - |p_x> + \sqrt{3} \cdot |p_y> \right) \ , \\ \Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \left(\sqrt{2}\ |s> - |p_x> - \sqrt{3} \cdot |p_y> \right) . \end{cases} \qquad (3.3.42)$$

Legăturile σ, formate de funcţiile Ψ_2 , Ψ_3 şi Ψ_4 , se află într-un plan perpendicular pe axa OZ şi fac între ele unghiuri de 120° . Suprapunerea maximă a funcţiilor de undă $|p_z>$ a celor doi atomi se realizează în cazul când direcţiile densităţilor electronice maxime ale celor doi atomi sunt paralele. Această condiţie asigură stabilitatea structurii plane a moleculei de etilenă.

Între atomii de carbon se poate realiza şi o legătură triplă. Un astfel de exemplu îl constituie molecula de acetilenă cu structura lineară, H-C≡C-H. Legătura triplă dintre atomii de carbon în această moleculă constă dintr-o legătură σ şi două legături π. Starea de valenţă a atomilor de carbon în molecula de acetilenă este caracterizată de următoarele funcţii de undă,

$$\begin{cases} \Psi_1 = |p_x> \ , & \Psi_2 = |p_y> \ , \\ \Psi_3 = \dfrac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(|s> + |p_z> \right) \ , & \Psi_4 = \dfrac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(|s> - |p_z> \right) \ . \end{cases} \qquad (3.3.43)$$

Electronii din stările Ψ_1 şi Ψ_2 formează legături π între atomii de carbon iar electronii din stările Ψ_3 şi Ψ_4 formează câte două legături σ în fiecare atom de carbon. Una din ele este utilizată pentru legarea atomului de hidrogen iar a doua determină formarea legăturii σ între atomii de carbon.

Din cele arătate mai sus rezultă că starea de valenţă a unui atom poate fi diferită în molecule de diferite tipuri. În atomul de carbon, de exemplu, se pot observa trei tipuri de stări de valenţă:

- patru stări de valenţă echivalente, orientate spre vârfurile unui tetraedru regulat şi care determină formarea a patru legături σ;
- trei stări de valenţă, care fac între ele unghiuri de 120° şi care determină formarea a trei legături σ ce se află în acelaşi plan şi o a patra stare de valenţă (electronul din starea $|p_z>$), care determină formarea legăturii π;
- două stări de valenţă, orientate în sensuri opuse, care formează două legături σ şi două stări de valenţă (cei doi electroni din stările $|p_x>$ şi respectiv, $|p_y>$) ce determină formarea legăturilor π.

3.3.5. LEGĂTURA COVALENTĂ ÎN CRISTALE

Legătura covalentă în cristale se realizează atunci când atomii vecini îşi pun în comun fiecare câte un electron în aşa fel încât electronii de valenţă ai acestora să fie distribuiţi sub formă de perechi în regiunea dintre

doi atomi vecini şi să nu fie transferaţi de la un atom la altul ca în cazul legăturii ionice. Aşa cum am văzut mai sus, legătura covalentă în cazul cristalelor, la fel ca în cazul moleculelor, se explică prin existenţa forţelor de schimb, care apar prin suprapunerea funcţiilor de undă ale electronilor celor doi atomi, spinii celor doi electroni puşi în comun fiind antiparaleli.

Un exemplu tipic în acest sens este diamantul unde fiecare atom de carbon îşi pune cei patru electroni de valenţă, $2s^1 2p^3$, aflaţi în starea de hibridizare sp^3, cu electronii celor patru atomi vecini mai apropiaţi, formând legături covalente sub formă de perechi de electroni cu spinii antiparaleli. Legăturile covalente în cristale sunt puternic orientate, adică densitatea de sarcină electronică este maximă de-a lungul liniilor ce unesc perechile de atomi. Pentru diamant aceste linii constituie muchiile unui tetraedru regulat.

Problema calculării legăturii chimice în cristale se rezolvă prin procedeul universal. În acest scop trebuie rezolvată ecuaţia lui Schrödinger $H\Psi = E\Psi$, pentru cristal. Cum numărul atomilor din cristal este foarte mare, rezolvarea practică a acestei ecuaţii este imposibilă. Dacă se ţine cont de simetria de translaţie a cristalului atunci problema se poate simplifica mult. Potenţialul cristalului, care intră în hamiltonianul H, este periodic şi deci, $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{t})$, unde $\vec{t}$ este un vector de translaţie oarecare al reţelei cristaline. Pe de altă parte, funcţia de undă Ψ, din aceleaşi motive, se poate reprezenta ca o sumă de funcţii Bloch, $\Psi_i = u(\vec{r}) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r})]$, unde $\vec{k}$ este vectorul de undă al electronului în reţeaua reciprocă. O astfel de analiză conduce la teoria benzilor energetice în cristal, care permite determinarea intervalelor de energii permise pentru electronii din cristal. Această metodă este generală şi, evident, se poate utiliza nu numai pentru legătura covalentă ci şi pentru cea ionică sau metalică.

Comportarea electronilor în cristal şi interacţiunea lor cu reţeaua cristalină sunt determinate de natura lor ondulatorie. În acest caz pot să apară fenomene care, în esenţă, sunt similare cu cele care se observă la difracţia fasciculelor de electroni care cad din exterior pe cristal. Electronii liberi din cristal, de asemenea, vor suferi fenomenul de reflexie pe planele cristaline, fapt care determină o particularitate fundamentală în comportarea lor şi anume că nu toate valorile energiei $E(\vec{k}) = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m^*$ sunt permise. Valorile permise ale vectorului de undă $\vec{k}$ sunt limitate în spaţiul reţelei reciproce de suprafeţe poliedre, numite zone Brillouin. Aşa cum vom vedea în continuare, în interiorul

zonelor Brillouin, vectorii $\vec{k}$ au valori cvasicontinui (numărul vectorilor în interiorul unei zone Brillouin este egal cu numărul atomilor din cristal), iar energia este o funcţie cvasicontinuă de $\vec{k}$.

Metodele matematice, care sunt utilizate pentru rezolvarea ecuaţiei lui Schrödinger, depind într-o măsură foarte mare de natura legăturilor chimice din cristal. Dacă legătura electronilor cu atomii este puternică, ca în cazul cristalelor ionice sau covalente, atunci aceste metode sunt apropiate de cele utilizate pentru analizarea legăturii covalente în molecule. În metale însă, când o parte din electroni sunt complet delocalizaţi, apare posibilitatea de a utiliza şi alte metode. În toate cazurile, potenţialul reţelei cristaline se poate scrie ca o sumă de potenţiale atomice,

$$V(\vec{r}) = \sum V_a(\vec{r} + \vec{t}),$$

iar suprapunerea reciprocă a potenţialelor atomice V_a va determina, în ultimă instanţă, caracterul distribuţiei spaţiale a electronilor de legătură dintre atomi. Mai departe, potenţialul reţelei poate fi descompus în serie Fourier,

$$V(\vec{r}) = \sum_k V_k \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}),$$

şi astfel se poate obţine un sistem de ecuaţii pentru funcţiile de undă Ψ_i, coeficienţii Fourier V_k ai potenţialului cristalin şi valorile energiei $E(\vec{k})$. În evaluările care se fac sunt foarte utile simplificările care rezultă din ipoteza că orbitele interne ale atomilor în cristal nu suferă modificări şi că joacă un rol important numai forma potenţialului dintre atomi, care se modifică lent cu distanţa.

Calculul structurii benzilor energetice şi a funcţiilor de undă ale electronilor în cristalele covalente se realizează după schema prezentată mai sus. Ţinând cont de faptul că legătura covalentă se realizează cu ajutorul electronilor localizaţi pe orbitalii moleculari dintre perechile de atomi vecini, o aproximaţie foarte bună se poate realiza prin reprezentarea funcţiilor de undă atomice ca o combinaţie lineară de funcţii sferice, de forma (3.2.2). Ansamblul electronilor din cristal, care participă la realizarea legăturilor covalente, se presupune că este distribuit pe orbitalii,

$$\Psi_i = \sum_p C_{ip} \Psi_p ,$$

unde i reprezintă numărul orbitalilor moleculari, p este numărul orbitalilor atomici, iar C_{ip} sunt coeficienţii care exprimă ponderea orbitalilor atomici în orbitalii moleculari. Într-adevăr, caracteristicile legăturilor

tetraedrice, specifice legăturilor C-C, în moleculele organice sau în diamant, sunt foarte apropiate. Legături tetraedrice similare se realizează şi în cristalele de Ge, Si cât şi în compuşii semiconductori $A^{III}B^{V}$ sau $A^{II}B^{VI}$, unde au deja un pronunţat caracter de legătură acceptor-donor.

În cazul cristalelor covalente structura nivelelor energetice ale electronilor se realizează în aşa fel încât pentru a excita un electron din banda energetică complet ocupată (bandă de valenţă) în bandă energetică liberă (banda de conducţie) este necesară o energie destul de mare. Această energie (lărgimea benzii energetice interzise), pentru diamant, este de 5,4eV, iar pentru semiconductorii obişnuiţi este de ordinul a 1÷2eV.

Pentru evaluarea energiei legăturilor covalente se pot utiliza atât metode semiempirice cât şi metoda aproximării calculelor exacte pentru potenţialul de interacţiune $u(\vec{r})$ prin curbe ca cele din figura 3.5. Forţele de atracţie pot fi descrise destul de bine printr-un termen de forma $A \cdot r^{-m}$ $(m = 4)$. Odată cu micşorarea distanţei r dintre atomi şi trecerea prin minim (fig.3.5), vor creşte foarte rapid forţele de respingere, cauzate de respingerea electrostatică a nucleelor şi respectiv, a electronilor de la atomi diferiţi. Forţele de respingere se pot aproxima printr-o expresie de forma $B \cdot r^{-n}$ şi atunci, pentru energia potenţială totală de interacţiune, în cazul legăturilor covalente, se poate utiliza formula,

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad , \tag{3.3.44}$$

unde m=4 si n=6÷9. Calculele efectuate cu ajutorul mecanicii cuantice conduc la un potenţial de respingere exponenţial şi atunci, energia potenţiala de interacţiune dintre doi atomi, se poate scrie sub forma,

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + B \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad ; \quad m = 4 \quad , \tag{3.3.45}$$

unde ρ este o constantă; Din condiţia de minim,

$$(du/dr)_{r=r_e} = 0 \quad ,$$

se determină distanţa de echiliibru r_e şi energia $u_e = u(r_e)$. Introducând aceste valori în formula (3.3.45), obţinem

$$u(r) = \frac{u_e}{1 - \frac{r_e}{m\rho}} \cdot \left[-\frac{r^{m+1}}{m\rho} \cdot \frac{1}{r^m} + \exp\left(\frac{r_e - r}{\rho}\right)\right] \tag{3.3.46}$$

Formulele empirice de forma (3.3.44) sau (3.3.46) exprimă dependenţa energiei potenţiale de interacţiune numai în funcţie de distanţa interatomică. Cum pentru legătura covalentă este caracteristică orientarea în spaţiu, determinată de o energie corespunzătoare de deformare a unghiurilor de valenţă, rezultă că la energia legăturii covalente vom avea o contribuţie suplimentară.

3.3.6. LEGĂTURA METALICĂ

În cazul legăturilor covalente, aşa cum rezultă din cele arătate mai sus, are loc atât o suprapunere a funcţiilor de undă, care corespund electronilor de pe orbitele periferice, cât şi o redistribuire a electronilor pe stările energetice în aşa fel încât orbitalii acestor electroni sunt localizaţi, în principal, în regiunea dintre doi atomi vecini. În acest fel, nivelele energetice discrete ale atomilor liberi se vor modifica şi vor forma în cristal o bandă energetică cvasicontinuă, complet ocupată cu electroni.

Natura legăturii metalice este similară cu cea covalentă, dar caracterul localizării electronilor se modifică substanţial. În cazul atomilor de metal orbita electronică periferică este ocupată cu un număr mic de electroni şi, în plus, energia de îndepărtare a electronilor (energia de ionizare I^+), care poate fi privită ca o măsură a stabilităţii orbitelor electronice, este mică (v. tabelul din Anexa I). De regulă, orbitele periferice ale acestor atomi au simetrie sferică (orbite s) şi raze destul de mari. În urma apropierii atomilor şi formării cristalelor de metal are loc suprapunerea unui număr mare de orbite ale vecinilor de ordinul întâi. De exemplu, în metalele cu reţea cubică cu feţe centrate se suprapun cel puţin 12 orbite ale vecinilor de ordinul întâi pentru fiecare atom. Din aceste motive, noţiunea de localizare a electronilor periferici în vecinătatea unui atom sau în spaţiul dintre doi atomi îşi pierde semnificaţia şi întregul sistem de atomi va fi descris de o funcţie de undă, comună pentru tot cristalul şi se va caracteriza prin valori relativ uniforme pe întreg cristalul. O astfel de imagine a forţelor de legătură corespunde reprezentărilor clasice ale teoriei electronice cu privire la prezenţa "gazului" de electroni liberi. În fiecare legătură covalentă, perechea de electroni care asigură legătura este localizată în spaţiul dintre doi atomi, în timp ce în metale, electronii care asigură legătura metalică sunt liberi şi se pot deplasa în tot cristalul. Legătura metalică, spre deosebire de legătura covalentă, nu este o legătură saturată sau orientată. Fiecare atom de metal tinde să formeze un număr cât mai mare de legături şi, din aceste motive, întâlnim cristale metalice cu o împachetare compactă a atomilor. Acest lucru se explică prin

faptul că energia de interacţiune coulombiană a sarcinilor pozitive şi negative, când acestea din urmă sunt dispuse uniform în spaţiu, este cu atât mai mică cu cât primul număr de coordinaţie este mai mare.

În metal electronii de valenţă sunt "liberi", se pot deplasa uşor în cristal şi nu aparţin unui anumit atom. Reţeaua cristalină în nodurile căreia se află ionii pozitivi ai metalului este cufundată în "gazul" de electroni "liberi". Conform modelului lui Bloch, cristalul de metal este aproximat printr-un sistem alcătuit dintr-un subsistem de ioni pozitivi, care formează o structură cristalină periodică (şi care executa oscilaţii mici în jurul poziţiilor lor de echlibru) şi dintr-un subsistem de electroni de valenţă, care ocupă spaţiile dintre ioni, putându-se mişca "liberi" (cvasiliberi) în cristal. Principalele proprietăţi ale metalelor pot fi studiate în cadrul unei teorii cuantice a celor două subsisteme de particule precum şi a interacţiunilor care au loc între acestea. În cadrul unui astfel de model pot fi explicate principalele proprietăţi fizice ale metalelor (prezenţa electronilor cvasiliberi, conducţia electronica, luciul metalic, etc.).

În metodele de calcul pentru energia reţelei cristaline sunt utilizate diferite metode. Cum rolul esenţial în formarea reţelei cristaline îl au numai electronii de pe orbitele periferice, putem considera potenţialul reţelei ca fiind egal cu suma potenţialelor tuturor ionilor, cu orbite electronice completate, în câmpul cărora se mişcă electronii de conducţie (aproximaţia unielectronică). Dacă împărţim volumul reţelei metalice în celule (poliedre) Wigner-Seitz, atunci putem considera că în interiorul lor potenţialul ionului are o simetrie sferică iar în exterior se modifică foarte puţin, având o valoare practic constantă. Rezolvând ecuaţia lui Schrödinger şi punând condiţiile de continuitate la suprafaţa poliedrului Wigner-Seitz se poate găsi soluţia generală a problemei.În aproximaţia unielectronică este neglijată interacţiunea determinată de respingerea electrostatică dintre electronii liberi. Există multe alte metode, mai complicate, în care aceste efecte (cât şi interacţiunea de schimb sau efectele de spin) sunt luate în consideraţie.

Pentru energia de legătură, raportată la o singură particulă, se obţine o relaţie de forma,

$$u(r) = u_o - u_A + u_1(r) + u_2(r) + u_3(r) + u_4(r) . \qquad (3.3.47)$$

În această relaţie $u_o - u_A$ reprezintă diferenţa dintre marginea inferioară a benzii de conducţie şi energia atomului liber şi este determinată, în principal, de potenţialul reţelei cristaline. Conform principiului lui Pauli, numai doi electroni pot avea energie u_o şi din acest motiv energia medie a electronilor va creşte cu,

$$u_1(r) = \frac{m_o}{m^*} \cdot \frac{30}{(r/a_o)} \quad ,eV$$

unde m_o este masa electronului liber iar m* este masa efectivă. Energia de interacţiune a gazului electronic cu ionii din nodurile reţelei cristaline se poate scrie sub forma,

$$u_2(r) = \frac{16{,}3}{(r/a_o)} \quad ,eV\,.$$

Interacţiei de schimb a electronilor cu spinii identici îi corespunde energia de schimb,

$$u_3(r) = -\frac{12{,}4}{(r/a_o)} \quad ,eV\,.$$

Din această relaţie rezultă că probabilitatea de a găsi un electron în vecinătatea altui electron cu acelaşi spin este foarte mică. La evaluarea energiei totale, pe particulă, trebuie să se mai ţină cont şi de energia de corelaţie dintre electronii de conducţie. Într-adevăr, în modelul Hartee-Fock, la calculul energiei de schimb nu sunt incluşi decât electronii cu spinii paraleli. În aceste condiţii mişcarea electronilor cu spinii antiparaleli rămâne necorelată. Calculul energiei de corelaţie se poate face în cadrul modelului plasmei cuantice (Bohm şi Pines) şi conduce la următoarea expresie pentru energia de corelaţie pe particulă,

$$u_4(r) = -\left(1{,}485 - 0{,}424 \cdot \ln(r/a_o)\right) \quad ,eV$$

Dacă presupunem că $m^* = m_o$ şi introducem expresiile de mai sus pentru $u_1(r)$,....,$u_4(r)$ în formula (3.3.47), obţinem

$$u(r) = (u_o - u_A) - 1{,}485 + \frac{3{,}9}{(r/a_o)} + \frac{30}{(r/a_o)^2} + 0{,}424 \cdot \ln(r/a_o) \quad ,eV \qquad (3.3.48)$$

Evaluările cu ajutorul acestei relaţii dau rezultate foarte bune în cazul cristalelor metalice monovalente. De exemplu, pentru cristalul de Na, $(u_o - u_A) = -3{,}09eV$, $(r/a_o) = 3{,}96$ şi introducând aceste valori în (3.3.48), pentru energia de coeziune, raportată la un singur atom, se obţine valoarea $u_e = -1{,}09eV$, iar valoarea măsurată experimental este $u_e = -1{,}13eV$. Prin urmare, concordanţa poate fi considerată foarte bună dacă ţinem cont de aproximaţiile făcute.

Din cele prezentate mai sus rezultă că legătura metalică este în mare măsură datorată diminuării energiei cinetice a electronilor de valenţă din metal, în comparaţie cu atomul liber. Ea este determinată de o delocalizare puternică a electroniulor de valenţă şi poate fi considerată ca o generalizare a legăturii covalente. Legătura metalică nu are caracteristici direcţionale şi nu este saturată. Valoarea energiei de legătură a metalelor variază între 0,5 şi 10eV/atom, fiind mai mică la metalele alcaline care au punctul de topire mai scăzut şi este mai mare la metalele de tranziţie, care au punctul de topire ridicat.

Remarcăm faptul că legăturile chimice, analizate până în prezent (covalentă, ionică şi metalică), sunt legături puternice, apropiate ca valori şi care determină distanţe interatomice relativ mici şi comparabile între ele. În majoritatea compuşilor chimici, legătura chimică are un caracter complex, întrunind caracteristici specifice legăturilor covalente, ionice sau metalice, având un caracter intermediar. Există o clasă de compuşi chimici foarte importantă, cu proprietăţi specifice semiconductorilor, care se formează având la bază elementele P, S, Se, Ge, Si, Ga, In, As, Sb, Te, etc. şi în care legătura chimică poate întruni caracteristici specifice legăturilor covalente, metalice sau chiar ionice.

De asemenea, subliniem faptul că multe substanţe, care în condiţii normale au proprietăţi specifice izolatorilor sau semiconductorilor, odată cu creşterea presiunii pot suferi tranziţii de fază în urma cărora pot avea proprietăţi fizice specifice metalelor. În aceste condiţii, evident, şi legăturile chimice vor avea caracter metalic, deoarece presiunea externă face ca atomii să se apropie unii faţă de alţii iar orbitele periferice ale acestora se întrepătrund. Prin urmare, va avea loc fenomenul de punere în comun a electronilor de valenţă iar spectrul energetic se va modifica. De exemplu, banda de valenţă se poate uni cu banda de conducţie. Astfel, Te devine metal la presiunea de ≈ 40 kbar, Ge la ≈ 160 kbar, iar InSb la ≈ 20 kbar.

3.3.7. FORŢELE DE LEGĂTURĂ VAN DER WAALS

Pentru a înţelege natura forţelor de legătura Van der Waals trebuie, mai întâi, clarificată prezenţa în atomi a dipolilor electrici. În atomii liberi, centrul de greutate al sarcinii negative coincide cu centrul de greutate al sarcinii pozitive şi deci, nu vor avea momente electrice dipolare. În câmpul electric de intensitate E atomul se va polariza şi va avea momentul dipolar indus,

$$\mu = q \cdot x = \alpha \cdot E\,, \tag{3.3.49}$$

unde x este braţul dipolului format de sarcinile q iar α este polarizabilitatea electronică.

Pentru deplasări mici ale sarcinilor q apare o forţă cvasielastică de readucere a sarcinilor în poziţia iniţială,

$$k \cdot x = q \cdot E \ . \qquad (3.3.50)$$

Din (3.3.49) şi (3.3.50), pentru coeficientul de legătură obţinem,

$$k = q^2/\alpha \ . \qquad (3.3.51)$$

Dacă câmpul extern nu mai acţionează asupra atomului, atunci apar oscilaţii armonice electrice cu frecvenţa,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \left(\frac{q^2}{\alpha m}\right)^{1/2} \ , \qquad (3.3.52)$$

unde m este masa sarcinii care oscilează. Astfel, atomii liberi pot fi consideraţi nişte dipoli electrici care oscilează. Datorită naturii cuantice a acestor dipoli ei vor avea la zero absolut energia $E_o = \frac{1}{2} h\nu$ şi un moment electric dipolar care oscilează continuu cu aceeaşi frecvenţă ν. Momentul electric dipolar al atomului, mediat în timp, va fi egal cu zero. Dacă sunt însă apropiaţi doi atomi identici (doi oscilatori) ei vor interacţiona şi se va ridica degenerarea în raport cu frecvenţa de oscilaţie. Frecvenţa iniţială se va despica în două frecvenţe $\nu \pm \Delta\nu$. Cum energiile oscilaţiilor sunt proporţionale cu frecvenţele de oscilaţie rezultă că într-un sistem de doi oscilatori care interacţionează apar două nivele energetice: unul mai ridicat şi altul mai coborât în raport cu energia medie a celor doi oscilatori. Apariţia nivelului energetic mai coborât înseamnă în acelaşi timp şi apariţia unor forţe de atracţie între cei doi atomi neutri din punct de vedere electric. Aceasta este natura forţelor de atracţie Van der Waals care, pe măsură ce atomii se apropie, sunt echilibrate de forţele de respingere. În continuare să calculăm energia celor doi oscilatori la zero absolut când aceştia se află la distanţa r unul faţă de celălalt. Dacă x_1 şi x_2 sunt deplasările momentane ale sarcinilor iar p_1 şi p_2 sunt impulsurile celor doi oscilatori atunci energia totală E_o va fi egală cu suma energiilor celor doi oscilatori,

$$E_o = E_1 + E_2 \ , \ E_i = \frac{p_i^2}{2m} + \frac{q\, x_i^2}{2\alpha} \ , \ (i = 1, 2) \ . \qquad (3.3.53)$$

Energia electrostatică de interacţiune a oscilatorilor va fi,

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \left[\frac{q^2}{r} + \frac{q^2}{r + x_1 + x_2} - \frac{q^2}{r + x_1} - \frac{q^2}{r + x_2}\right] = \frac{2q^2}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{x_1 \cdot x_2}{r^3} \ . \qquad (3.3.54)$$

Primii doi termeni din membrul stâng reprezintă energia de respingere a sarcinilor pozitive şi respectiv, negative iar ultimii doi termeni - energia de atracţie a sarcinilor de semne opuse. Dacă deplasările x_1 şi x_2 sunt mici în raport cu distanţa r dintre nucleele celor doi atomi atunci, utilizând descompunerea,

$$\frac{1}{r+x} = \frac{1}{r} - \frac{x}{r^2} + \frac{x^2}{r^3} + \dots \quad ,$$

şi limitându-ne numai la termenii de ordinul al doilea, obţinem membrul drept din relaţia (3.3.54). Astfel, energia totală a celor doi oscilatori care interacţionează va fi,

$$E = \frac{1}{2m} \cdot \left(p_1^2 + p_2^2\right) + \frac{q^2}{2\,\alpha} \cdot \left(x_1^2 + x_2^2\right) + \frac{2q^2\, x_1\, x_2}{r^3} \, . \qquad (3.3.55)$$

În relaţia (3.3.55) apare un termen de interferenţă în care intră produsul coordonatelor x_1 şi x_2 . Pentru a clarifica semnificaţia fizică a modificărilor produse în comportarea celor doi oscilatori vom încerca să separăm variabilele şi să îndepărtăm termenul de interferenţă. Acest lucru se poate realiza prin transformarea coordonatelor x_1 şi x_2 în coordonatele normale x_s şi x_a cu ajutorul relaţiilor,

$$x_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(x_1 + x_2\right) \quad , \; x_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(x_1 - x_2\right) \, .$$

În aceste coordonate, pentru impulsurile $p = m\,\frac{dx}{dt}$, obţinem expresiile,

$$p_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(p_1 + p_2\right) \quad , \; p_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(p_1 - p_2\right) \, ,$$

iar pentru energia sistemului de doi oscilatori vom avea,

$$E = \frac{1}{2m} \cdot \left(p_s^2 + p_a^2\right) + \frac{q^2}{2\,\alpha} \cdot \left(x_s^2 + x_a^2\right) + \frac{q^2}{4\,\pi\,\varepsilon_o\, r^2} \cdot \left(x_s^2 - x_a^2\right) \, .$$

Această expresie poate fi adusă la o formă similară cu (3.3.53).

$$E = \left[\frac{p_s}{2m} + \left(\frac{q^2}{2\alpha} + \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o r^3}\right) \cdot x_s^2\right] + \left[\frac{p_a}{2m} + \left(\frac{q^2}{2m} - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o r^3}\right) \cdot x_a^2\right] \, . \qquad (3.3.56)$$

Această relaţie reprezintă suma energiilor a doi oscilatori care nu interacţionează şi ale căror frecvenţe proprii sunt,

$$\nu_{s,a} = \frac{1}{2\pi} \cdot \left[\frac{q^2}{\alpha m} \cdot \left(1 \pm \frac{2\alpha}{4\pi\varepsilon_o r^3} \right) \right]^{1/2} = \nu \cdot \left[1 \pm \frac{2\alpha}{4\pi\varepsilon_o r^3} \right]^{1/2} . \quad (3.3.57)$$

Interacţiunea de interferenţă a doi oscilatori transformă frecvenţa monocromatică iniţială într-un dublet $\nu \pm \Delta\nu$. Frecvenţa mai înaltă corespunde frecvenţei iniţiale modificate, iar frecvenţa mai coborâtă defineşte perioada de transfer a energiei de la un oscilator la altul (viteza schimbului de energie). Aceste fenomene de interferenţă, cu transfer periodic de energie de la un oscilator la altul, sunt uşor de observat şi în experienţele de mecanică cu două pendule cuplate.

Energia totală a celor doi oscilatori, la zero absolut, va fi,

$$E = \frac{1}{2} h\nu_s + \frac{1}{2} h\nu_a = \frac{1}{2} \cdot \left[\left(1 + \frac{\alpha}{2\pi\varepsilon_o r^3} \right)^{1/2} + \left(1 - \frac{\alpha}{2\pi\varepsilon_o r^3} \right)^{1/2} \right] \approx$$

$$\approx h\nu \cdot \left[1 - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_o r^3} \right)^2 \right] . \quad (3.3.58)$$

Din această relaţie rezultă că energia de zero a oscilatorilor, în urma interacţiunii lor, se micşorează cu o valoare care este invers proporţională cu puterea a şasea a distanţei dintre oscilatori. Acest fapt determină apariţia unei forţe de atracţie între oscilatori a cărei mărime depinde de polarizabilitatea electronică a atomilor. Aceste forţe de atracţie mai sunt numite şi forţe de dispersie şi nu sunt direcţionate sau saturate. Din aceste motive cristalele gazelor inerte au o simetrie înaltă (structura cubică cu feţe centrate), la fel ca în cazul unor metale. Astfel, aşa cum rezultă din (3.3.58), interacţiunea de dispersie determină o energie potenţială de interacţiune între atomii neutri de forma,

$$u_1(r) = -\frac{K_1}{r^6} , \quad (3.3.59)$$

unde K_1 este o constantă.

Dacă moleculele au un moment dipolar constant, atunci interacţiunea dintre aceşti dipoli poate fi descrisă clasic, în cadrul interacţiunilor dipol-dipol. Această interacţiune are ca efect apariţia unor forţe de atracţie

care au ca rezultat orientarea dipolilor şi micşorarea agitaţiei termice a acestora. Energia potenţială de interacţiune dipol-dipol este descrisă de o relaţie de forma,

$$u_2(r) = -\frac{K_2}{r^6}\,, \tag{3.3.60}$$

unde $K_2 \approx \mu^4$ şi deci acest tip de interacţiune este cu atât mai puternică cu cât momentul dipolar constant al moleculelor este mai mare (de exemplu, în cazul moleculelor de H_2O sau NH_3).

Un alt tip de interacţiune intermoleculară care poate aduce o oarecare contribuţie la forţele de coeziune este aşa-numitul efect de inducţie, care ţine cont de posibilitatea polarizării reciproce a moleculelor, adică de posibilitatea inducerii dipolilor. Energia potenţială de interacţiune în acest caz are forma,

$$u_3(r) = -2\alpha \cdot \left(\frac{\mu}{4\pi\varepsilon_o}\right)^2 \cdot \frac{1}{r^6} = -\frac{K_3}{r^6}\,, \tag{3.3.61}$$

unde constanta K_3 este proporţională cu μ^2 şi α.

În cazul când se ţine cont şi de interacţiunile multidipolare pot să apară în energia de interacţiune şi termeni proporţionali cu r^{-8} sau r^{-10}.

La distanţe mici între atomi sau molecule încep să se manifeste forţe de respingere care au o comportare exponenţială cu distanţa. Astfel, ţinând cont de relaţiile (3.3.59), (3.3.60) şi (3.3.61), pentru descrierea interacţiunilor slabe dintre atomi şi molecule se poate utiliza relaţia,

$$u(r) = u_1(r) + u_2(r) + u_3(r) + B \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) = -\frac{A}{r^6} + B \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right), \tag{3.3.62}$$

care are aceeaşi formă cu (3.3.45), unde acum m=6, iar mărimile A, B, şi ρ au alte valori şi semnificaţii fizice.

Ponderea unui anumit tip de interacţiune (din cele trei) la energia de coeziune intermoleculară este determinată de mărimea momentului dipolar μ şi de polarizabilitatea α a moleculelor. Astfel, în cazul moleculelor cu moment dipolar mic sau în absenţa acestuia (din această grupă fac parte majoritatea compuşilor organici), energia de coeziune este determinată în principal de forţele de dispersie.

Formula (3.3.62) se poate scrie sub forma (3.3.46) după ce se introduce distanţa de echilibru r_e şi energia minimă u_e. Distanţa caracteristică în cazul forţelor Van der Waals este de ordinul $r_e \approx 3 \div 4$Å, adică

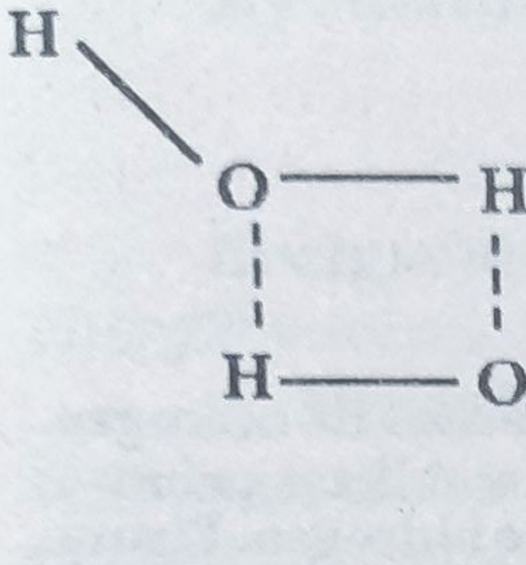
de aproape două ori mai mare decât în cazul legăturilor covalente sau metalice. În acelaşi timp, termenul exponenţial de repulsie dă o dependenţă destul de rapidă în partea stângă a curbei de interacţiune (fig.3.5, curba b) şi deci apropierea atomilor sau moleculelor va fi drastic limitată în cazul interacţiunilor Van der Waals. Acest fapt ne permite să introducem noţiunea de raze intermoleculare.

Forţele Van der Waals de interacţiune intermoleculară sunt mult mai slabe decât forţele covalente, ionice sau metalice. Ele mai sunt numite şi forţe slabe (iar uneori- reziduale) de interacţiune în contrast cu celelalte trei tipuri de forţe de coeziune. Aceste forţe scad rapid cu distanţa iar minimul relaţiei (3.3.62) este mult mai puţin adânc decât în cazul legăturilor tari. Din aceste motive, distanţele interatomice (pentru o anumită pereche de atomi), în cristalele cu legături slabe, au o dispersie a valorilor mult mai mare decât în cazul cristalelor cu legături tari.

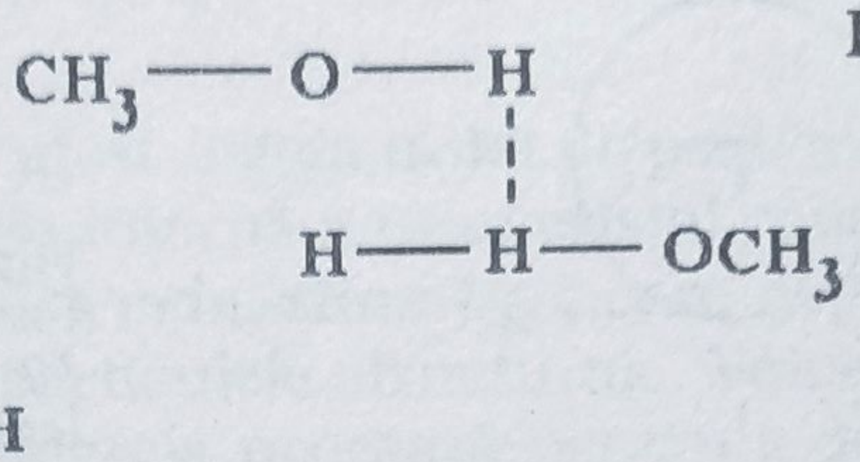
3.3.8. LEGĂTURA DE HIDROGEN

Ţinând cont de faptul că hidrogenul neutru are un singur electron rezultă că el ar trebui să formeze o legătură covalentă numai cu un singur atom de altă natură. Se ştie însă ca în anumite condiţii un atom de hidrogen este atras prin forţe destul de puternice către doi atomi, formând ceea ce se numeşte *legătura de hidrogen (legătura hidrogenoidă sau puntea de hidrogen)* între cei doi atomi, cu o energie de legătură de ordinul a 0,1eV. Se presupune că legătura de hidrogen are un caracter ionic şi se realizează, de regulă, numai între atomi foarte electronegativi (de exemplu, F, O, şi N). În forma ionică extremă a legăturii de hidrogen, atomul de hidrogen cedează electronul său celuilalt atom din moleculă iar protonul participă la formarea legăturii de hidrogen. Cum protonul are dimensiuni foarte mici, el va permite să se apropie de el numai doi vecini imediaţi deoarece atomii adiacenţi protonului sunt atât de apropiaţi încât un al treilea nu se mai poate apropia. Astfel, legătura de hidrogen poate lega numai doi atomi de unde rezultă şi denumirea de *punte de legătură sau punte de hidrogen.* De remarcat faptul că în puntea de hidrogen indicele de coordinaţie al hidrogenului este întotdeauna egal cu doi. În reprezentările formulelor chimice legătura de hidrogen este simbolizată printr-o linie punctată (de exemplu, H·····X, unde X este atomul cu care se realizează legătura de hidrogen).

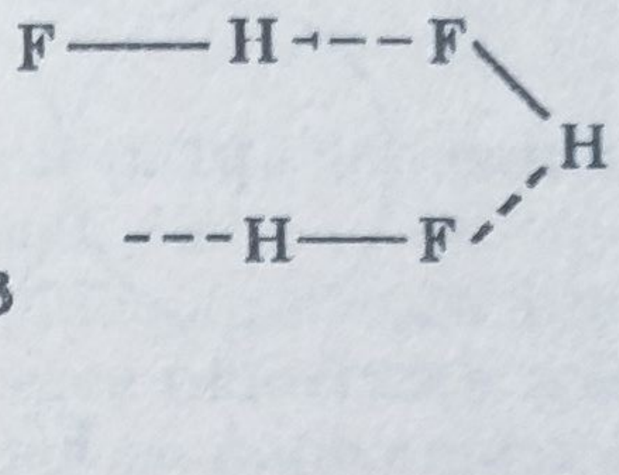
Legătura de hidrogen se întâlneşte frecvent în aşa-numitele lichide asociate (apa, alcooli, carboxiacizi,...), precum şi în numeroase cristale. Exemplele următoare ilustrează această legătură



Apa
(dimer)



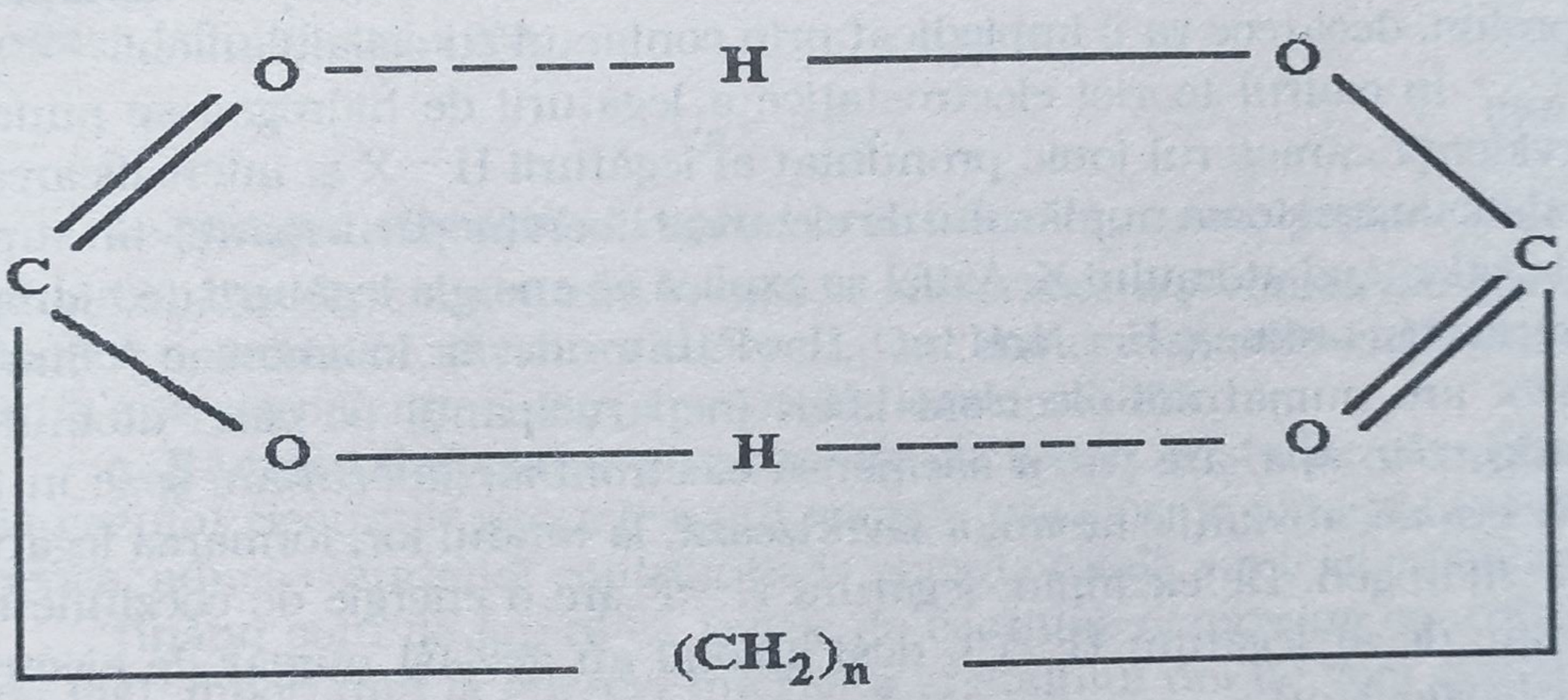
Metanolul
(dimer)



Acidul florhidric
(polimer)

unde, spre deosebire de legăturile covalente, legăturile de hidrogen au fost reprezentate prin linii punctate. Produşii de asociere pot fi cicluri (apa, fenol,...) sau lanţuri (acidul florhidric, fibrele poliamidice,...).

Legăturile de hidrogen pot fi intermoleculare, ca în exemplul de mai sus, sau intramoleculare, când se realizează în interiorul aceleiaşi molecule, ca în exemplul,



Legătura de hidrogen este, în general, mai lungă decât legătura covalentă corespunzătoare. Astfel, în $(HF)_6$ gazos, studiile de difracţie electronică pentru legătura H—H dau o lungime de 1Å în timp ce, pentru legătura H·····F, conduc la lungimea de 1,55Å.

Energia legăturii de hidrogen este mică (între 2 şi 10kcal/mol), cu excepţia legăturii F—H·····F din cristalul de KHF_2, unde are valoarea de 23kcal/mol.

Formarea legăturii de hidrogen este determinată, în mare măsură, de forţele de natură electrostatică. Astfel, pentru formarea complexului

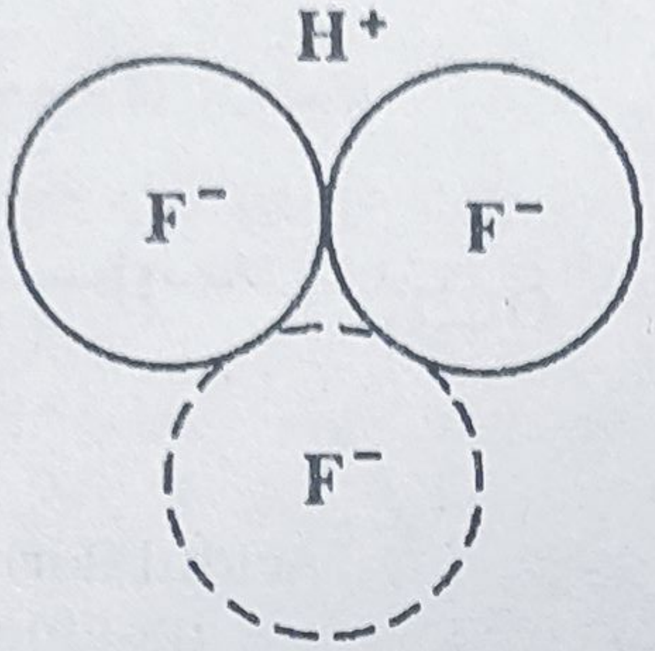


Fig.3.17.
Ionul diflorurii de hidrogen HF_2^- este stabilizat printr-o legătură de hidrogen. Figura sugerează un model sumar al legăturii în sensul că protonul este fără electroni.

stabil $[FHF]^-$, protonul de hidrogen, în care sarcina electrică pozitivă este concentrată pe o suprafaţă foarte mică, va atrage un anion F^- până la distanţa internucleară de echilibru, egală cu raza anionului (fig.3.17) şi, în mod asemănător, va atrage un al doilea anion. Un al treilea anion (reprezentat în figura 3.17 prin linie punctată) nu se mai poate apropia de proton, deoarece va fi împiedicat prin contactul cu ceilalţi anioni.

În cadrul teoriei electrostatice a legăturii de hidrogen se pune în evidenţă caracterul ionic pronunţat al legăturii H·····X şi intensificarea ei odată cu creşterea numărului de electroni liberi (neparticipanţi) din stratul de valenţă al atomului X. Astfel se explică că energia legăturii de hidrogen variază în ordinea: H·····N, H·····O, H·····F. Într-adevăr, în amoniac atomul de azot are numai doi electroni liberi (neparticipanţi) pe când atomul de oxigen, în apă, are patru asemenea electroni iar fluorul are şase în HF. Electronegativităţile atomilor favorizează, la rândul lor, formarea legăturii de hidrogen. De exemplu, legătura H·····F are o energie de coeziune mai mare decât legătura H·····Cl, deşi anionii au acelaşi număr de electroni neparticipanţi.

Legătura de hidrogen constituie o parte importantă din interacţiunea care are loc între moleculele de H_2O şi este răspunzătoare, împreună cu interacţiunea electrostatică a momentelor dipolare electrice, de proprietăţile fizice interesante ale apei şi gheţii. Legătura de hidrogen determină aranjarea geometrică a moleculelor proteice şi este răspunzătoare, de exemplu, de polimerizarea fluorurii de hidrogen şi a acidului formic. Ea este importantă în anumite cristale feroelectrice ca hidrofosfatul de potasiu sau în genetica moleculară unde controlează, în parte, împerecherea posibilă între două filamente ale moleculei de ADN.

3.4. ENERGIA REŢELEI CRISTALINE

Energia totală a unui sistem izolat de particule poartă denumirea de *energie internă*. Energia internă a unui cristal constă din:

a. ***Energia reţelei cristaline*** U_R , care depinde de natura forţelor care acţionează între particulele structurale. Valoarea numerică a acestei energii este egală cu energia necesară pentru a descompune cristalul de volum V în unităţile structurale "libere", din care este constituit. Prin particule "libere" înţelegem particulele care se află la distanţe mari unele fată de altele în aşa fel încât să nu interacţioneze între ele şi să putem considera că energia potenţială de interacţiune este egală cu zero. Energia reţelei cristaline este negativă şi depinde de volumul cristalului, adică $U_R = U_R(V)$, iar cum volumul depinde de temperatură, rezultă că va depinde indirect şi de temperatură. Uneori energia reţelei cristaline este definită ca fiind egală cu energia E_R , care se degajă la formarea reţelei cristaline din unităţile structurale nodale, separate iniţial la infinit. Potrivit acestei definiţii vom avea,

$$U_R = - E_R \,. \tag{3.4.1}$$

b. ***Energia vibraţiilor reţelei cristaline*** U_v , care depinde atât de volumul cât şi de temperatura la care se află cristalul şi constă din energia cinetică a unităţilor structurale (atomi, ioni, molecule), care oscilează, cât şi din energia potenţială faţă de poziţiile lor de echilibru.

c. ***Energia defectelor structurale*** ale reţelei cristaline cât şi energia gazului electronic din reţea sau energia undelor de spin pot, de asemenea, aduce o anumită contribuţie la energia totală a reţelei cristaline.

Ţinând cont de faptul că forţele de coeziune determină contribuţia cea mai importantă la energia internă a cristalului noi ne vom ocupa în continuare numai de prima contribuţie şi anume de energia reţelei cristaline.

3.4.1. CALCULAREA ENERGIEI REŢELEI CRISTALINE

Ţinând cont de faptul că energia liberă a unui cristal este determinată, în principal, de energia reţelei cristaline rezultă că din condiţia de minim ($\delta U_R = 0$) s-ar putea determina poziţiile de echilibru ale atomilor într-un anumit tip de reţea cristalină (la $T = 0^o K$). Cum determinarea poziţiilor de echilibru ale atomilor în cristal esté o problemă foarte complicată, de regulă, pentru a calcula energia reţelei cristaline se presupune

că distanţele interatomice sunt cunoscute. O astfel de abordare a problemei are dezavantajul că nu poate da informatii cu privire la tranziţiile de fază sau polimorfismul stării solide.

Calcularea energiei de coeziune a cristalelor prin metodele mecanicii cuantice este, de asemenea, o problemă destul de complicată. Un astfel de calcul de simplifică foarte mult în cazul cristalelor cu compoziţie chimică simplă şi în care predomină un singur tip de legătură. În plus, dacă se presupune că energia de interacţiune dintre perechile de atomi este aditivă iar forţele de interacţiune interatomică au o simetrie sferică atunci, ţinând cont de (3.3.6) sau (3.3.44), pentru potenţialul de interacţiune dintre o pereche de atomi sau ioni (i şi j), putem scrie expresia,

$$u_{ij} = -\frac{A}{r_{ij}^m} + \frac{B}{r_{ij}^n} \quad , \tag{3.4.2}$$

unde constantele A şi B sunt pozitive, iar n > m. Din (3.4.2) rezultă că, la distanţe relativ mari între perechile de atomi, forţele de repulsie sunt mai mici iar forţele de atracţie sunt mai mari astfel încât particulele să se poată condensa în faza solidă. La distanţe mici între perechile de particule predomină forţele de repulsie. Dacă potenţialul de interacţiune dintre atomii unei perechi nu depinde de potenţialul de interacţiune dintre alte perechi de atomi (cu excepţia legăturii metalice), atunci energia reţelei cristaline se poate scrie ca o sumă de potenţiale de interacţiune între perechile de atomi.

Să presupunem că atomul (sau ionul) "i" interacţionează cu toţi ceilalţi atomi şi atunci energia lui de interacţiune cu restul atomilor va fi,

$$u_i = \sum_{j=1}^{2N} u_{ij}(r_{ij}) \quad , \tag{3.4.3}$$

iar energia potenţială totală va fi,

$$U_R = \frac{1}{2} \cdot \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{2N} u_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{2N} u_i \tag{3.4.4}$$

Pentru un cristal format din 2N atomi (ioni) suma (3.4.4) conţine 2N(2N-1)/2 termeni. Factorul 1/2 este cauzat de faptul că fiecare funcţie u_{ij} se referă la două particule care interacţionează. Funcţiile u_{ij} scad rapid cu distanţa r_{ij} şi dau o contribuţie mai importantă numai pe distanţe mai mici decât 15÷20Å.

În sistemele omogene, inclusiv în cristale, unde stările energetice şi configuraţiile structurale ale particulelor sunt echivalente, sumarea dublă din (3.4.4) se poate înlocui prin sumarea după ordinul sferelor de coordinaţie. Să considerăm o particulă oarecare din interiorul cristalului pe care o luăm drept centru al sferelor de coordinaţie de ordin 1, 2, ..., k, ... şi care au numerele de coordinaţie $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_k, \ldots$. Să exprimăm razele r_k ale sferelor de coordinaţie prin relaţia,

$$r_k = r_1 \cdot \gamma_k \quad , \tag{3.4.5}$$

unde r_1 este raza primei sfere de coordinaţie iar coeficienţii γ_k sunt determinaţi univoc de tipul reţelei cristaline şi nu depind de dimensiunile celulei elementare a cristalului. După introducerea potenţialului (3.4.2) în (3.4.4) obţinem,

$$U_R = \frac{1}{2} \cdot 2N \cdot \left(-\frac{A}{r_1^m} \cdot \sum_k \frac{\nu_k}{\gamma_k^m} + \frac{B}{r_1^n} \cdot \sum_k \frac{\nu_k}{r_k^n} \right) = N \left(-\frac{AA_m}{r_1^m} + \frac{BA_n}{r_1^n} \right) . \tag{3.4.6}$$

În scrierea acestei relaţii noi am ţinut cont de faptul că valoarea lui u_i din (3.4.3) nu depinde de poziţia atomului (sau ionului) ales, adică de relaţia,

$$U_R = \frac{1}{2} \cdot 2N \cdot u_i \quad ,$$

unde sumarea după "i" a fost înlocuită cu produsul dintre numărul particulelor 2N şi energia de interacţiune a unei particule oarecare (în cazul nostru particula "i") cu toate celelalte particule din sistem. Astfel, aşa cum se poate observa din (3.4.6), energia de coeziune a unui cristal se poate exprima printr-o sumă de doi termeni, similară cu relaţia (3.3.44) pentru molecula biatomică, în care intră sumele structurale de forma,

$$A_p = \sum_k \left(\frac{\nu_k}{\gamma_k^p} \right) . \tag{3.4.7}$$

Pentru un anumit tip de structură cristalină valorile lui A_p pot fi calculate pentru orice valoare a lui p. Odată cu creşterea lui p valoarea sumelor A_p se micşorează, iar pentru p=12, avem $A_p \approx \nu_1$.

În cristal se realizează o astfel de structură încât forţa rezultantă care acţionează asupra fiecărei unităţi structurale să fie egală cu zero, adică fiecare particulă să fie în poziţie de echilibru. Echilibrul termodinamic se atinge când energia liberă a cristalului,

$$F = U_R - TS \quad , \tag{3.4.8}$$

este minimă. Dacă temperatura T = 0 şi presiunea p = 0, atunci energia liberă este egală cu energia reţelei cristaline iar condiţia de minim va fi,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial U_R}{\partial V}\right)_{T=0} = 0 \tag{3.4.9}$$

În cazul unui cristal cu o reţea cubică simplă, de exemplu, de tipul reţelei de NaCl, care este format din 2N particule şi are volumul V putem scrie relatia,

$$V = 2Nr_1^3 \quad , \tag{3.4.10}$$

de unde rezultă imediat,

$$r_1 = (V/2N)^{1/3} \, . \tag{3.4.11}$$

Astfel, condiţia de echilibru (3.4.9) se poate scrie sub forma,

$$\left(\frac{\partial U_R}{\partial V}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial U_R}{\partial r_1}\right)_{T=0} \cdot \left(\frac{\partial r_1}{\partial V}\right)_{T=0} = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{2N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{\partial U_R}{\partial r_1}\right)_{T=0} = 0 \quad ,$$

şi cum $(2N/V)^{2/3} \neq 0$, rezultă că,

$$\left(\frac{U_R}{\partial r_1}\right)_{T=0} = 0 \, . \tag{3.4.12}$$

Prin urmare, din condiţia de minim a energiei reţelei,

$$\left(\frac{\partial U_R}{\partial r_1}\right)_{T=0} = N\left(\frac{AA_m}{r_1^{m+1}} \cdot m - \frac{BA_n}{r_1^{n+1}} \cdot n\right) = 0 \quad ,$$

rezultă,

$$\frac{BA_n}{r_1^n} = \frac{m}{n} \cdot \frac{AA_m}{r_1^m} \quad , \tag{3.4.13}$$

de unde, pentru distanţa de echilibru dintre două particule (atomi sau ioni) din cristal, găsim

$$r_1 = r_e \cdot \left(\frac{A_n}{A_m}\right)^{\frac{1}{n-m}} , \qquad (3.4.14)$$

unde,

$$r_e = \left(\frac{n}{m} \cdot \frac{B}{A}\right)^{\frac{1}{n-m}} , \qquad (3.4.15)$$

reprezintă distanţa de echilibru dintre atomii unei molecule biatomice. Cum n > m, rezultă că şi $A_m > A_n$ şi astfel din (3.4.14) rezultă,

$$r_1 < r_e . \qquad (3.4.16)$$

Această relaţie simplă ne arată că razele cristalochimice ale atomilor în cristale sunt mai mici decât în cazul când ei formează molecule simple sau sunt în stare liberă. Acest efect este o consecinţă a presiunii exercitate de sferele de coordinaţie asupra particulei din centru. În plus, razele atomilor din cristal sunt cu atât mai mici cu cât sunt mai mari numerele de coordinaţie $\nu_1, \nu_2, \ldots \nu_k, \ldots$.

Dacă introducem (3.4.13) în (3.4.6), pentru energia de legătură a cristalului obţinem,

$$U_R = -N \cdot \frac{AA_m}{r_1^m} \cdot \left(1 - \frac{m}{n}\right) = Nu_e A_m \left(\frac{A_m}{A_n}\right)^{\frac{1}{n-m}} , \qquad (3.4.17)$$

unde,

$$u_e(r_e) = -\frac{A}{r_e^m} \cdot \left(1 - \frac{m}{n}\right) , \qquad (3.4.18)$$

este energia de legătură a moleculei biatomice. Ţinând cont de faptul că $A_m > A_n > 1$, din (3.4.17) rezultă că energia cristalului este mult mai mare decât suma energiilor de legătură ale moleculelor biatomice. Raportul U_R/Nu_e creşte odată cu creşterea numărului efectiv de coordinaţie în cristal în comparaţie cu valoarea lui cea mai mică k = 1, în cazul moleculei biatomice.

Să notăm cu V_{min} volumul ocupat de particulele care formează cristalul şi atunci, introducând (3.4.11) în (3.4.17), se obţine,

$$U_R(V_{min}) = -\frac{(2N)^{1+\frac{m}{3}}}{V_{min}^{m/3}} \cdot \frac{AA_m}{2} \cdot \left(1 - \frac{m}{n}\right) \quad . \qquad (3.4.19)$$

Prin urmare condiţia de minim a energiei potenţiale de interacţiune se poate înlocui printr-o condiţie geometrică de minim a volumului ocupat de particulele din sistem,

$$V = V_{min} \quad . \qquad (3.4.20)$$

Relaţia (3.4.20) exprimă *principiul împachetării compacte a particulelor în cristale.*

Energia reţelei cristaline se poate determina dacă se cunoaşte valoarea parametrului n din potenţialul repulsiv (3.4.2). Într-adevăr, din studiul compresibilităţii cristalului se poate determina mărimea lui n. Atâta timp cât variaţia volumului cristalului, cauzată de presiunea hidrostatică p, este mică rezultă că energia reţelei cristaline se poate descompune în serie Taylor, în vecinătatea lui $V = V_{min}$, adică

$$U_R(V) = U_R(V_{min}) + \left(\frac{\partial U_R}{\partial V}\right)_{V_{min}} \cdot \Delta V + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 U_R}{\partial V^2}\right)_{V_{min}} \cdot \Delta V^2 + \ldots \quad . \qquad (3.4.21)$$

La $V = V_{min}$, energia reţelei cristaline este minimă şi deci, $(\partial U_R/\partial V)_{V_{min}} = 0$, astfel că, în primă aproximaţie, putem scrie,

$$U_R(V) = U_R(V_{min}) + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 U_R}{\partial V^2}\right)_{V_{min}} \cdot \Delta V^2 \quad . \qquad (3.4.22)$$

Termenul al doilea din această relaţie la $T = 0^oK$ trebuie să fie egal cu energia E_c, necesară pentru compresie. Ţinând cont de faptul că,

$$p = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{V - V_{min}}{V_{min}} \quad ,$$

avem,

$$E_c = -\int_{V_{min}}^{V} p dV = \frac{1}{\chi V_{min}} \cdot \int_{V_{min}} (V - V_{min}) dV = \frac{(V - V_{min})^2}{2\chi V_{min}} \quad ,$$

şi cum,

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 U_R}{\partial V^2} \right)_{V_{min}} \cdot \left(V - V_{min} \right)^2 \quad ,$$

rezultă că,

$$\left(\frac{\partial^2 U_R}{\partial V^2} \right)_{V_{min}} = \frac{1}{\chi \, V_{min}} \quad . \qquad (3.4.23)$$

În relaţiile de mai sus χ este coeficientul de compresibilitate al cristalului. Dacă introducem r_1 din (3.4.11) în expresia (3.4.6) pentru energia reţelei cristaline obţinem,

$$U_R(V) = -\frac{a}{V^{m/3}} + \frac{b}{V^{n/3}} \quad , \qquad (3.4.24)$$

unde,

$$a = \frac{AA_m}{2} \cdot (2N)^{1+\frac{m}{3}} \quad \text{şi} \quad b = \frac{BA_n}{2} \cdot (2N)^{1+\frac{n}{3}} \qquad (3.4.25)$$

Din condiţia de echilibru $(\partial U_R / \partial V) = 0$, rezultă imediat,

$$\frac{nb}{V_{min}^{n/3}} = \frac{ma}{V_{min}^{m/3}} \quad , \qquad (3.4.26)$$

iar,

$$\left(\frac{\partial^2 U_R}{\partial V} \right)_{V_{min}} = -\frac{ma}{9V_{min}^{2+m/3}} \cdot (m-n) \quad . \qquad (3.4.27)$$

Comparând relaţiile (3.4.23) şi (3.4.27) obţinem,

$$n = m + \frac{9 \, V_{min}^{1+\frac{m}{3}}}{m \, a \, \chi} \quad . \qquad (3.4.28)$$

Dacă exprimăm volumul V_{min} în funcţie de raza primei sfere de coordinaţie ($V_{min} = 2N r_1^3$) şi ţinem cont de expresia (3.4.25) pentru constanta a, atunci relaţia (3.4.28) se poate scrie sub forma,

$$n = m + \frac{18 r_1^{m+3}}{m \chi A A_m} \quad . \qquad (3.4.29)$$

Până în prezent noi nu am făcut nici o ipoteză asupra naturii forţelor de interacţiune între particulele din nodurile reţelei cristaline. În aceste condiţii, constantele A, m, şi n pot fi determinate numai pe cale empirică. În funcţie de natura forţelor de coeziune se pot analiza diferite cazuri particulare.

3.4.2. ENERGIA DE REŢEA PENTRU CRISTALELE IONICE

Pentru a prezenta o schemă de calcul a energiei de reţea a compuşilor ionici să considerăm o reţea tipică şi anume reţeaua clorurii de sodiu a cărei celulă elementară este prezentată în figura 3.18.

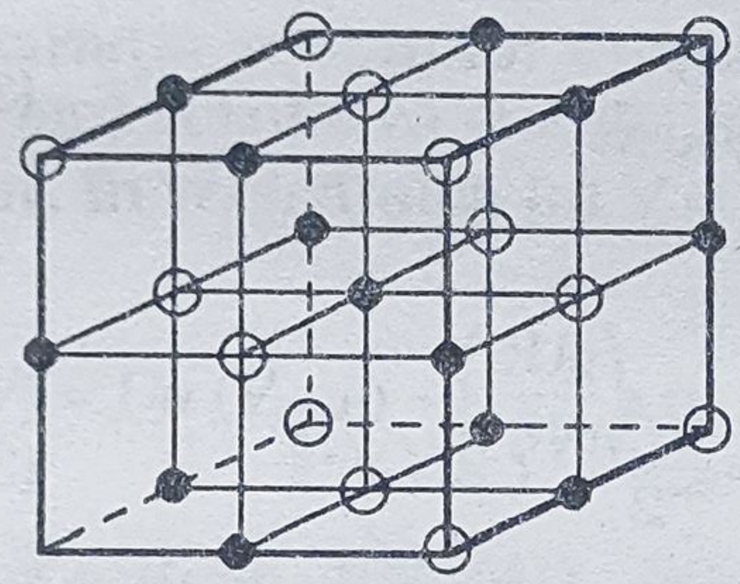


Fig.3.18. Structura cristalină a clorurii de sodiu se poate construi fixând ionii de Na^+ şi Cl^- alternativ în nodurile unei reţele cubice simple.

Energia de interacţiune dintre doi ionii (i şi j), cu sarcinile +e si -e , separaţi prin distanţa r_{ij}, se poate scrie sub forma,

$$u(r_{ij}) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n} \, . \qquad (3.4.30)$$

Primul termen reprezintă interacţiunea electrostatică a doi ioni punctiformi iar al doilea termen reprezintă energia de repulsie. Comparând (3.4.2) cu (3.4.26), pentru energia reţelei cristaline, putem scrie formula

$$U_R = -N \cdot \frac{A A_1}{r_1} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad , \qquad (3.4.31)$$

unde acum,

$$A = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon} \quad , \qquad (3.4.32)$$

iar suma structurală,

$$A_1 = \sum_{k=1} (\pm) \cdot \left(\frac{\nu_k}{\gamma_k}\right) \quad , \qquad (3.4.33)$$

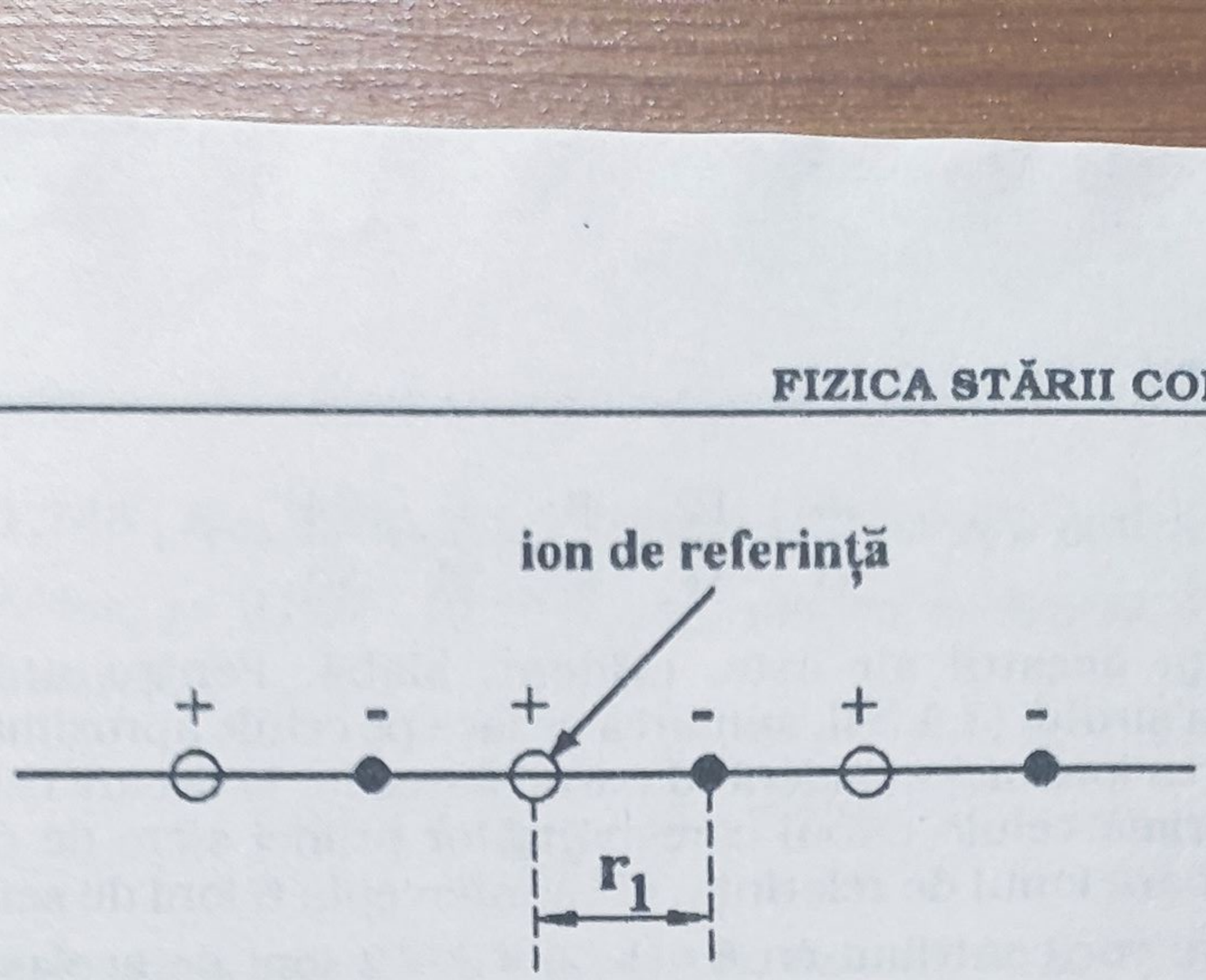


Fig.3.19.Şir infinit de ioni echidistanţi cu sarcini alternante.

se notează, de obicei, cu α_M şi se numeşte constanta lui Madelung. Dacă luăm ca ion de referinţă un ion cu sarcina pozitivă atunci semnul "+" din (3.4.29) va fi folosit pentru ionii negativi iar semnul "-", pentru ionii pozitivi.

Ca aplicaţie să calculăm constanta lui Madelung pentru un şir infinit de ioni alternanţi, ca în figura 3.19. În acest caz numărul de coordinaţie $\nu_k = 2$, datorită faptului că există doi ioni, unul la stânga şi celălalt la dreapta, la distanţe egale, $r_k = k \cdot r_1$ ($k = 1, 2, 3, \ldots$), faţă de ionul de referinţă. Ţinând cont de aceste observaţii şi de relaţia (3.4.29), pentru constanta lui Madelung, în cazul unidimensional, putem scrie,

$$\alpha_M = \frac{2}{1} - \frac{2}{2} + \frac{2}{3} - \frac{2}{4} + \ldots = 2 \cdot \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots\right) ,$$

sau,

$$\alpha_M = 2 \cdot \ln 2 \ .$$

Calcularea constantei lui Madelung în cazul tridimensional prezintă o serie de dificultăţi. Să considerăm cristalul de NaCl şi fie r_1 distanţa dintre doi ioni vecini, de sarcini unitare şi de semne opuse, reprezentaţi prin cerculeţe albe si respectiv, negre şi să alegem ionul de referinţă în centrul celulei elementare (fig.3.18). Acesta este înconjurat de 6 ioni având semn opus la distanţa $r_1\sqrt{1}$ ($\nu_1 = 1$, $\gamma_1 = \sqrt{1}$), de 12 ioni de acelaşi semn, la distanţa $r_1\sqrt{2}$ ($\nu_2 = 12$, $\gamma_2 = \sqrt{2}$), de 8 ioni, de semn opus, la distanţa $r_1\sqrt{3}$ ($\nu_3 = 8$, $\gamma_3 = \sqrt{3}$), de 6 ioni, de acelaşi semn, la distanţa $r_1\sqrt{6}$ ($\nu_4 = 6$, $\gamma_4 = \sqrt{4}$), de 24 ioni, de semn opus la distanţa $r_1\sqrt{5}$ ($\nu_5 = 24$, $\gamma_5 = \sqrt{5}$), etc. Astfel, constanta lui Madelung va fi.

$$\alpha = A_1 = \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \cdots .$$

Convergenţa acestui şir este, evident, slabă. Pentru a îmbunătăţi convergenţa şirului (3.4.34), sumarea se face pe celule aproximativ neutre, prin gruparea ionilor, considerând participarea lor la fiecare celulă. Astfel, luând ca primă celulă cubul corespunzător primei sfere de coordinaţie, care înconjoară ionul de referinţă, el va intercepta 6 ioni de semne opuse, pe feţe, care vor contribui cu $6 \cdot (1/2) = 3$, 12 ioni de acelaşi semn, pe muchii, care vor contribui cu $12 \cdot (1/4) = 3$ şi 8 ioni de semne opuse, în colţuri, care vor contribui cu $8 \cdot (1/8) = 1$ sarcini unitare. În acest mod, ionii din primul cub dau pentru constanta lui Madelung,

$$\alpha_M = \frac{6/2}{\sqrt{1}} - \frac{12/4}{\sqrt{2}} + \frac{8/8}{\sqrt{3}} = 1,46 .$$

Luând în considerare, într-un mod smilar, ionii din următorul cub mai mare şi care cuprinde cubul iniţial, pentru constanta lui Madelung se obţine valoarea $\alpha_M = 1,75$, care este mult mai apropiată de valoarea exactă $\alpha_M = 1,747515$, pentru NaCl.

Constanta lui Madelung depinde numai de tipul reţelei cristaline şi este independentă de dimensiunile geometrice ale reţelei cristaline sau de natura ionilor. În tabelul 3.3 sunt prezentate valorile constantei lui Madelung pentru câteva tipuri de reţele cristaline.

Tabelul 3.3 Constanta lui Madelung α_M pentru diferite tipuri de structuri cristaline.

STRUCTURA	EXEMPLE	α_M
Clorura de cesiu	CsB, TlBr, CsCl	1,763
Clorura de sodiu	AgBr, EuS, NaCl	1,748
Sfalerit	CuCl, GaAs, ZnS	1,638
Wurtzite	ZnO, GaN, ZnS	1,641
Perovskit	$BaTiO_3$, $KZnF_3$, $CaTiO_3$	12,377

Pentru a evalua numeric energia de reţea a cristalului de NaCl cu ajutorul relaţiei (3.4.27), noi trebuie să cunoaştem exponentul de repulsie n. În acest scop vom utiliza relaţia (3.4.29), unde m = 1, iar pentru NaCl,

$A_1 = \alpha_M = 1{,}748$, $r_1 = 2{,}82\text{Å}$ şi $\chi = 4{,}166 \cdot 10^{-11} m^2/N$. Astfel, ţinând cont că $A = (e^2/4\pi\varepsilon_o) = 2{,}307 \cdot 10^{-28}\ N \cdot m^2$, pentru coeficientul de repulsie obţinem valoarea,

$$n = 1 + \frac{72\,\pi\,\varepsilon_o\,r_1^4}{e^2\,\alpha_M\,\chi} = 7{,}776 \quad , \tag{3.4.35}$$

iar energia de reţea, raportată la o pereche de ioni, va fi,

$$\frac{U_R}{N} = -\frac{e^2\,\alpha_M}{4\,\pi\,\varepsilon_o\,r_1}\cdot\left(1-\frac{1}{n}\right) = -7{,}782\ eV \quad . \tag{3.4.36}$$

Pentru un cristal de NaCl cu masa de un mol avem,

$$U_R = -\frac{e^2\,\alpha_M\,N_A}{4\,\pi\,\varepsilon_o\,r_1}\cdot\left(1-\frac{1}{n}\right) = -179{,}5\ kcal/mol \tag{3.4.37}$$

($N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$, $1\ eV = 1{,}602 \cdot 10^{-19}\ J$, $1 cal = 4{,}1868 J$).
Valoarea calculată teoretic pentru energia de coeziune a cristalului de NaCl este foarte apropiată de valoarea determinată experimental, $U_R = 182{,}54\ kcal/mol$

Energiile de coeziune, pentru câteva tipuri de cristale alcaline, calculate prin procedeul de mai sus, sunt prezentate în tabelul 3.4.

Tabelul 3.4.

Cristalul	Structura	Distanţa r_1, Å	n	Energia de coeziune, kcal/mol	
				Teoretic	Experimental
LiBr	NaCl	2,75	7,70	-239,3	-242,32
NaCl	NaCl	2,82	7,78	-179,5	-182,54
KBr	NaCl	3,30	9,10	-157,0	-158,50
RbI	NaCl	3,67	10,10	-143,8	-144,9
CsCl	CsCl	3,45	10,60	-152,0	-155,4
CsI	CsCl	3,96	11,10	-138,6	-142,4

3.5. DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ A ENERGIEI DE COEZIUNE

Energia de coeziune a unui cristal nu se poate determina experimental prin măsuratori directe deoarece atunci când i se comunică cristalului o energie suficientă acesta se dezintegrează în molecule sau atomi neutri şi nu în ionii constituenţi, care să nu interacţioneze între ei. Pe de altă parte, energia reţelei este definită ca fiind energia necesară pentru a descompune cristalul (de exemplu, NaCl) în elementele sale structurale (ionii de Na^+ şi Cl^-). Această energie se poate determina însă indirect, din datele experimentale termodinamice, cu ajutorul procesului ciclic Born-Haber.

În ipoteza că formula chimică a compusului este de forma M_kX_l atunci, conform procesului ciclic Born-Haber, energia reţelei (la 0°K) va fi dată de relaţia,

$$U_R^o = \Delta H_{298}^o - \sum_M \Delta H_{298}^o(M) - \sum_X \Delta H_{298}^o(X) - \sum_M I^+ + \sum_X I^- -$$

$$- \int_0^{298} C_p(M,X)dT + \sum_{M,X} \int_0^{298} C_p(M,X)dT \qquad (3.5.1)$$

unde ΔH_{298}^o este căldura care se degajă la formarea cristalului din elementele structurale corespunzătoare, în condiţii standard ($T_o = 298\,^oK$, $p_o = 10^5 N/m^2$), $\sum_M \Delta H_{298}^o(M)$ şi $\sum_X \Delta H_{298}^o(X)$ reprezintă sumele căldurilor de formare a fazelor gazoase din atomii elementelor M şi X în condiţii standard, $\sum_M I^+$ este suma potenţialelor de ionizare a tuturor cationilor, iar $\sum_X I^-$ este suma afinităţilor tuturor anionilor. Ultimii doi termeni din (3.5.1) reprezintă variaţiile cantităţilor de căldură înmagazinate de cristal şi respectiv, de gazele formate din atomii M şi X când are loc trecerea de la T = 0° la T = 290°K. Ultima integrală se calculează uşor deoarece capacitatea calorică a unui mol de gaz ideal $C_p(M) = C_p(X) = \frac{5}{2}R$, , iar

$$\int_o^{T_o} C_p(M)dT = \int_o^{T_o} C_p(X)dT = \frac{5}{2}\cdot RT_o \quad , \tag{3.5.2}$$

unde R este constanta universală a gazelor. Pentru a calcula energia de coeziune a reţelei cristaline la temperatura camerei, $U_R(T_o)$, se elimină penultima integrală din (3.5.1) În continuare vom particulariza formula (3.5.1) pentru cazul unui compus ionic simplu, de forma MX, unde M şi X sunt atomii monovalenţi ai unui metal alcalin şi respectiv, ai unui halogen. Mai departe, să urmărim principalele etape ale unui proces Born-Haber.

- Dezintegrarea cristalului MX (la 0^oK) în elementele structurale "libere", adică în ionii M^+ şi X^-, când acestuia i se comunică energia E_R .
- Ionii M^+ trec în starea atomică M, eliberând energia de ionizare I^+, iar ionii X^- trec în starea atomică X, absorbind energia de afinitate electronică I^-.
- Atomii M şi X trec în starea gazoasă standard, de la 0^oK la $T_o=298^oK$, în urma absorbţiei cantităţilor de căldură,

$$Q_M = \int_o^{T_o} C_p(M)dT \quad ; \quad Q_X = \int_o^{T_o} C_X(X)dT \quad .$$

- Atomii de metal M trec în faza solidă, eliberând energia de sublimare L_{298} , iar atomii de halogen trec în stare gazoasă moleculară $\frac{1}{2}X_2$, eliberând energia de disociere $\frac{1}{2}D_{298}$.
- Metalul M, în faza solidă, şi halogenul $\frac{1}{2}X_2$, în faza gazoasă, se unesc pentru a forma faza cristalină MX cu eliberarea cantităţii de căldură ΔH_{298} ($\Delta H_{298} < 0$).
- Cristalul MX, aflat la temperatura standard $T_o = 298^oK$, cedează cantitatea de caldură,

$$Q_{MX} = \int C_p(MX)dT \quad ,$$

trecând la temperatura de 0^oK.

În figura 3.20 este ilustrat procesul ciclic Born-Haber în cazul cristalelor ionice de tipul MX. Suma algebrică a tuturor energiilor implicate într-un astfel de proces ciclic trebuie să fie egală cu zero, adică

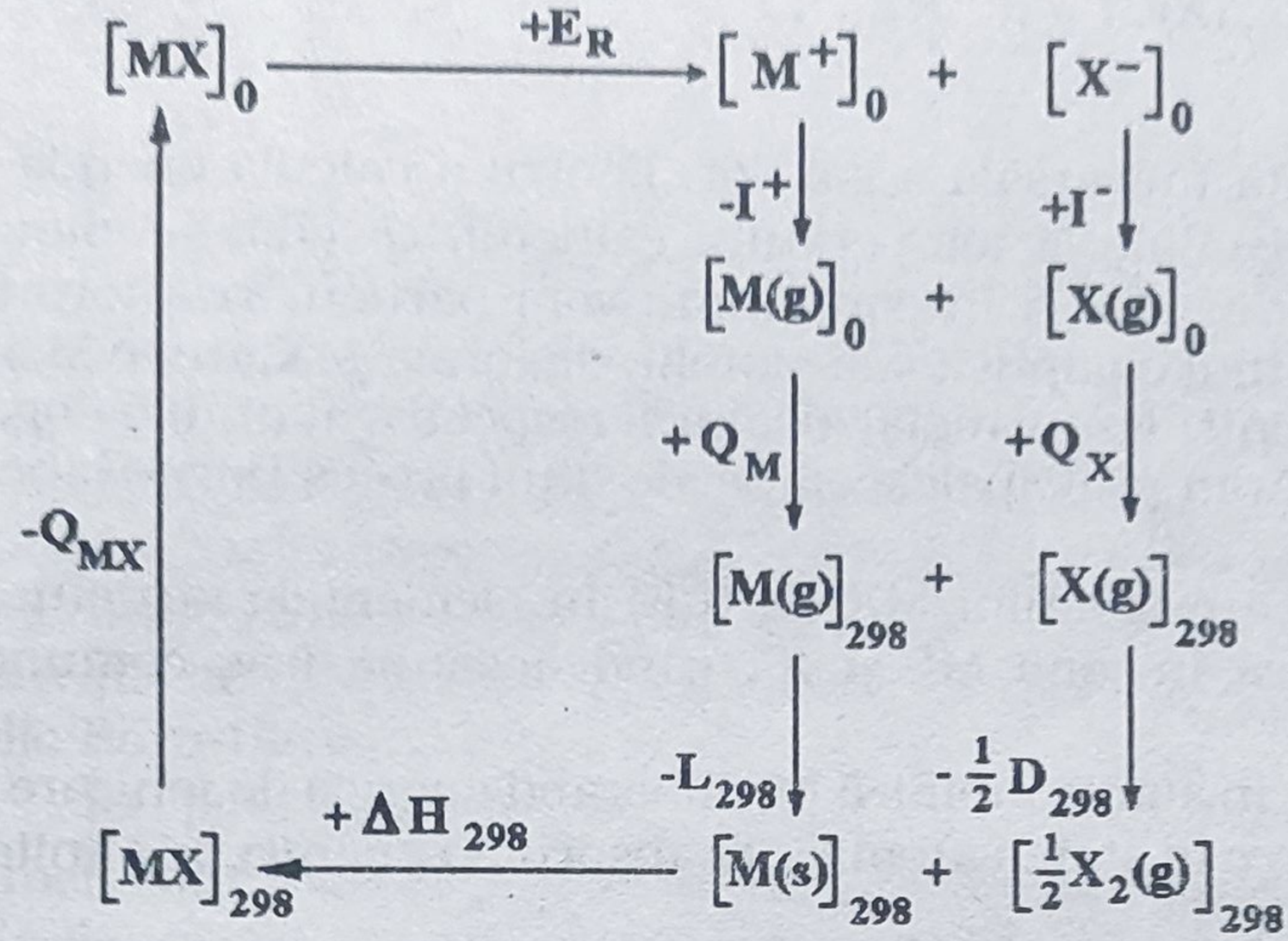


Fig.3.20. Reprezentarea schematică a procesului Born -Haber.

$$E_R - I^+ + I^- + Q_M + Q_X - L_{298} - \frac{1}{2}D_{298} + \Delta H_{298} - \int_o^{T_o} C_p\,(MX)dT = 0 \quad .$$

Astfel, pentru energia reţelei cristaline, la 0°K, obţinem ,

$$U_R(0) = -\,E_R = \Delta H_{298} - L_{298} - \frac{1}{2}D_{298} - I^+ + I^- + 5RT_0 - \int_o^{T_o} C_p\,(MX)dT \quad ,$$

iar pentru energia reţelei la temperatura standard $T_o = 298°K$, obţinem,

$$U_R(T_o) = U_R(0) + \int_o^{T_o} C_p\,(MX)dT = \Delta H_{298} - L_{298} - \frac{1}{2}D_{298} - I^+ + I^- + 5RT_o \quad . \qquad (3.5.3)$$

Cu ajutorul acestei relaţii să evaluăm, de exemplu, energia $U_R(T_o)$, care se degajă la formarea unui mol de NaCl. Energiile care figurează în (3.5.3) au în acest caz, valorile:

$$\Delta H_{298} = 98{,}2 kcal/mol \; ; \quad L_{298} = 25{,}9 kcal/mol \; ; \quad \frac{1}{2}D_{298} = 28{,}9 kcal/mol \; ;$$

$$I^+ = 118{,}4 kcal/mol \; ; \quad I^- = 85{,}9 kcal/mol \; ; \quad 5RT_o = 2{,}9 kcal/mol \; .$$

Introducând aceste valori în (3.5.3), rezultă,

$$U_R(T_o) = -182{,}5\ kcal/mol \quad .$$

Această valoare exprimă o afinitate de reacţie considerabilă, ceea ce explică stabilitatea clorurii de sodiu cristaline. De acelaşi ordin de mărime sunt şi afinităţile celorlalte halogenuri alcaline (Tabelul 3.5).

Dacă în loc de potenţialul de repulsie $\frac{B}{r_{ij}^n}$ din (3.4.2) se consideră un potenţial de repulsie de forma $B' \cdot \exp(-r_{ij}/\rho)$, B' şi ρ fiind constante, atunci energia reţelei cristaline se poate scrie sub forma,

$$U_R = -\frac{e^2 \alpha_M N}{4\pi\varepsilon_o r_1} \cdot \left(1 - \frac{\rho}{r_1}\right) \quad . \tag{3.5.4}$$

În deducerea relaţiei (3.5.4) s-a presupus că fiecare ion al reţelei cristaline este supus unei acţiuni de repulsie numai din partea vecinilor de ordinul întâi. Astfel, expresia (3.5.4), pentru energia reţelei cristaline, va avea forma,

$$U_R = N \cdot \left[-\frac{e^2 \alpha_M}{4\pi\varepsilon_o r_1} + \nu_1 B' \cdot \exp\left(-\frac{r_1}{\rho}\right)\right] \quad , \tag{3.5.5}$$

Tabelul 3.5. Determinarea experimentală a energiei reţelelor cristaline pentru halogenurile alcaline

Cristalul ionic	ΔH_{298}, kcal/mol	L_{298}, kcal/mol	$\frac{1}{2} D_{298}$, kcal/mol	I^+, 0°K kcal/mol	Γ, 0°K kcal/mol	U_R, 298°K kcal/mol
NaI	-68,8	25,9	25,5	118,4	72,4	-163,24
KF	-134,5	21,5	18,9	100,0	82,1	-189,84
KI	-78,3	21,5	25,5	100,0	72,4	-149,94
CsCl	-106,9	18,7	28,9	89,7	85,8	-155,44
CsI	-83,9	18,7	25,5	89,7	72,4	-142,44

unde v_1 este numărul celor mai apropiaţi vecini ai unui ion. Constanta ρ, din potenţialul de repulsie, este cunoscută sub denumirea de *constanta Born-Mayer* şi variază destul de slab de la un cristal la altul, având valori cuprinse între 0,244Å (pentru LiF) şi 0,374Å (pentru LiI). Această constantă se poate exprima destul de bine cu ajutorul relaţiei,

$$\frac{1}{\rho} = 0{,}54 \cdot \left(\sqrt{I_M^+} + \sqrt{I_X^+} \right) , \qquad (3.5.6)$$

unde ρ este exprimat în Å, iar I^+ şi I^- sunt primele potenţiale de ionizare ale metalului şi respectiv, halogenului, exprimate în eV. De exemplu, pentru cristalul de NaCl, $I_{Na}^+ = 5{,}138\,eV$ şi $I_{Cl}^+ = 13{,}01\,eV$, iar $\rho_{NaCl} = 0{,}3153$Å. Cum constanta ρ variază slab pentru cristalele halogenurilor alcaline, de regulă, se consideră că ea are valoarea constantă $\rho = 0{,}34$Å.

3.6. RAZELE IONICE

Atât în formula (3.4.31) cât şi în formula (3.5.4), primul termen $(-e^2 \alpha_M N/4\pi\varepsilon_o r_1)$ reprezintă energia de coeziune a cristalului, cauzată de atracţia electrostatică dintre ioni. Al doilea termen din cele două relaţii reprezintă energia de repulsie şi, comparând cele două expresii, observăm că,

$$\frac{1}{n} = \frac{\rho}{r_1} \approx 0{,}1 \quad ,$$

şi deci, interacţiunea repulsivă scade rapid cu creşterea lui r_1 , având o rază de acţiune mică. Această observaţie ne permite să introducem noţiunea de *rază ionică*, asociind fiecărui ion o sferă rigidă cu o raza bine definită. Dacă r_1 este distanţa de echilibru dintre centrul ionului pozitiv (cation) şi cel mai apropiat ion negativ (anion) şi dacă notăm cu R_M şi R_X razele corespunzătoare ale ionilor atunci,

$$r_1 = R_M + R_X \quad .$$

De exemplu, în cristalul de NaCl, distanţa dintre cationul N_a^+ şi anionul Cl^- este $r_1 = 2{,}82$Å , iar razele ionice (după Pauling) sunt

$R_{N_a^+} = R_M = 0{,}95$Å şi $R_{Cl^-} = R_X = 1{,}81$Å. La fel, în cazul cristalului de NaF, distanţa dintre cationul Na^+ şi anionul F^- este $r_1 = 2{,}31$Å, iar razele ionice, $R_{N\grave{a}} = R_M = 0{,}95$Å şi $R_{F^-} = R_M = 1{,}36$Å, astfel că $R_{N_a^+} + R_{F^-} = r_1 = 2{,}31$Å. Din aceste două exemple remarcăm faptul că razele cationilor sunt mult mai mici decât razele anionilor. Dacă considerăm cazul cristalului de NaF, cei doi anioni (Na^+ şi F^-), au aceeaşi configuraţie electronică ($1s^2 2s^2 2p^6$), dar ionul Na^+ are sarcina nucleară +11e şi sarcina electronică -10e în timp ce ionul F^- are sarcina nucleară +9e şi sarcina electronică -10e. Prin urmare, în cazul ionilor negativi sarcina nucleară este mult mai bine ecranată decât în cazul ionilor pozitivi. Din aceste motive este de aşteptat ca dimensiunile ionilor pozitivi să fie mult mai mici decât ale ionilor negativi.

Remarcăm încă un fapt şi anume că razele ionilor sunt influenţate de matricea cristalului în care se află ionul respectiv şi anume de numărul de coordinaţie (numărul ionilor de semn opus care se află pe prima sferă de coordinaţie). Cu cât numărul de coordinaţie este mai mare cu atât distanţele de echlibru minime, dintre ionii de semn opus, sunt mai mari (şi deci şi razele ionice corespunzătoare vor fi mai mici). Într-adevăr se observă că distanţele dintre ioni în cazul cristalelor cu structura CsCl (numărul de coordinaţie n =8) este cu aproximativ 3% mai mare decât cea calculată cu razele ionilor după Pauling în timp ce în cristalele cu structura ZnS (numărul de coordinaţie n =4) distanţele interionice sunt cu aproape 5% mai mici decât cele calculate utilizând tot razele ionice după Pauling.

CAPITOLUL IV

OSCILAŢIILE TERMICE ALE REŢELEI CRISTALINE

În acest capitol vom analiza oscilaţiile termice ale atomilor din nodurile reţelei cristaline. Aşa cum vom vedea din cele ce urmează, dispunerea periodică a atomilor în nodurile reţelei cristaline va determina un efect similar reflexiei Bragg atunci când în cristal se propagă o undă elastică. Vom analiza, de asemenea, şi spectrul oscilaţiilor, adică distribuţia oscilaţiilor reţelei cristaline după frecvenţe. Acest spectru are o importanţă deosebită atunci când sunt analizate fenomenele optice, termice sau de transport ale purtătorilor de sarcină. Mai mult, interacţiunea purtătorilor de sarcină cu oscilaţiile termice ale reţelei cristaline, joacă un rol important şi în alte fenomene fizice, care au loc în solide, de exemplu: fenomenul de supraconducţie; relaxarea spin-reţea în rezonanţele nucleare şi paramagnetice; efectele termoelectrice din metale şi semiconductori, etc.

Diferite fenomene fizice, care tocmai au fost amintite mai sus, sunt determinate de faptul că ionii din nodurile reţelei cristaline nu sunt nemişcaţi, ci oscilează în jurul poziţiilor lor de echilibru (chiar la zero absolut). Pentru orice temperatură finită, energia termică înmagazinată de un anumit corp solid este determinată, în mod esenţial, de energia oscilaţiilor ionilor din nodurile reţelei cristaline. Chiar la zero absolut ionii din nodurile reţelei cristaline nu sunt nemişcaţi. Ei participă la aşa numitele oscilaţii de zero.

Urmărind teoria clasică a oscilaţiilor în cazul reţelelor lineare cu bază simplă (cu un singur tip de atomi) şi complexă (cu doi atomi diferiţi) vom extinde rezultatele obţinute la cazul tridimensional. Mai departe vom trece la o descriere cuantică a oscilaţiilor termice ale reţelei cristaline iar rezultatele obţinute vor fi utilizate pentru a construi teoriile lui Einstein şi Debye asupra căldurilor specifice ale solidelor. Dintr-o astfel de abordare vom putea constata uşor că multe rezultate obţinute în cadrul teoriei clasice rămân adevărate şi în cazul teoriei cuantice.

4.1. OSCILAŢIILE ŞIRULUI DE ATOMI IDENTICI

Pentru început vom considera un model simplu în care avem un lanţ de atomi identici şi echidistanţi, care pot executa numai oscilaţii longitudinale. Astfel, noi excludem, deocamdată, din analiza noastră oscilaţiile transversale, adică oscilaţiile în care mişcarea particulelor este perpendiculară pe direcţia de propagare a undelor.

Să notăm cu x coordonata unei particule oarecare din lanţul considerat şi cu u deplasarea ei faţă de poziţia de echilibru. În aceste condiţii mărimea deformaţiei, adică variaţia relativă a lungimii, va fi,

$$\varepsilon = \frac{\partial u}{\partial x} . \qquad (4.1.1)$$

Dacă forţa, care determină deformarea este F, atunci constanta elastică C se defineşte prin relaţia,

$$F = C \cdot \varepsilon . \qquad (4.1.2)$$

În continuare vom studia propagarea undelor longitudinale ca în cazul unei coarde unidimensionale, cu densitatea lineară ρ_o şi constanta elastică C. Să analizăm forţele care acţionează asupra elementului Δx de strună. La unul din capetele acestul element deformaţia este

$$\varepsilon (x + \Delta x) = \varepsilon (x) + \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \cdot \Delta x = \varepsilon (x) + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \cdot \Delta x \qquad (4.1.3)$$

Prin urmare, forţa rezultantă, care acţionează asupra elementului Δx, va fi,

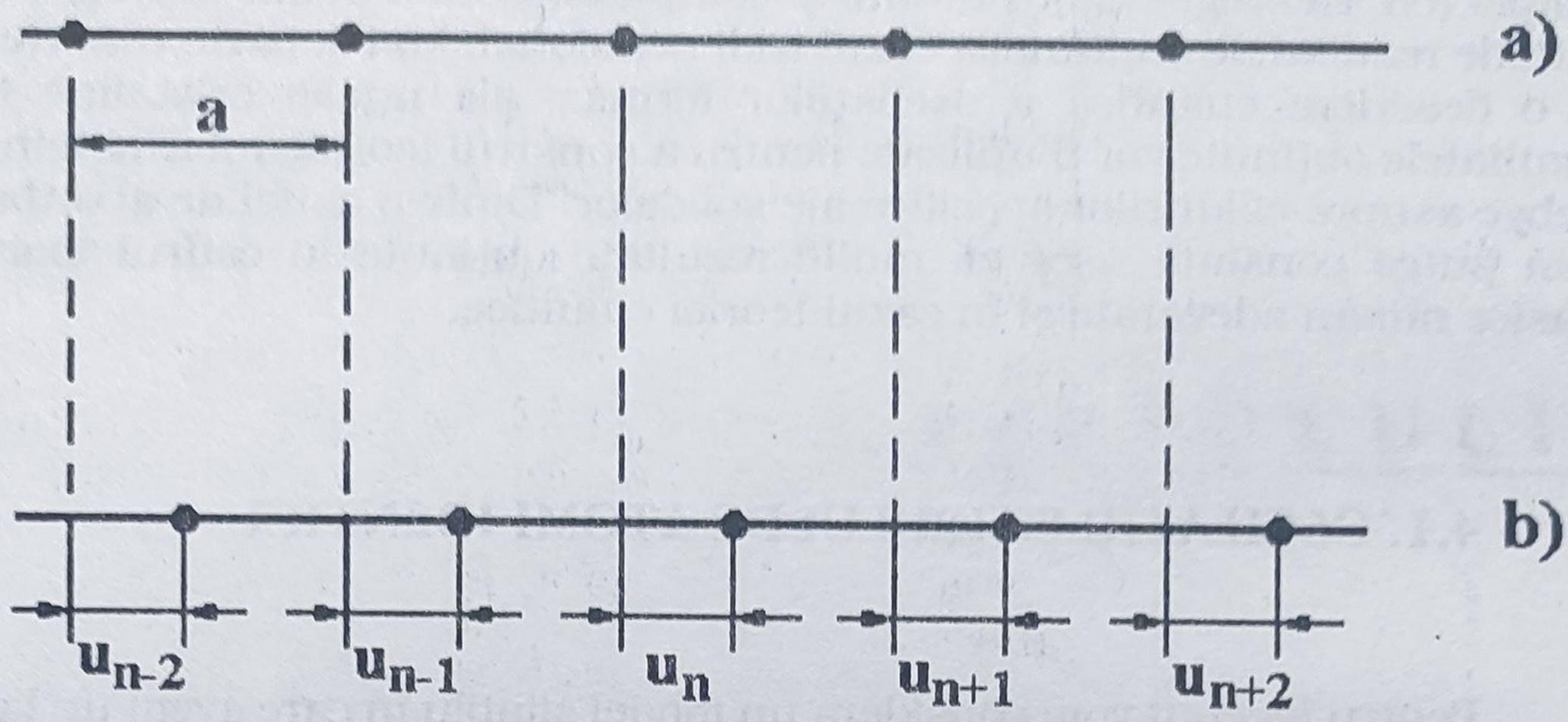


Fig.4.1. Reprezentarea schematică a unui lanţ de atomi identici şi echidistanţi: a)- poziţiile de echilibru ale atomilor; b)- poziţiile atomilor deplasaţi din poziţiile de echilibru şi coordonatele care descriu deformarea reţelei lineare simple. Constanta reţelei este a.

$$C\cdot\left[\varepsilon(x+\Delta x)-\varepsilon(x)\right]={}_{c}C\cdot\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\cdot\Delta x \qquad (4.1.4)$$

Dacă egalăm această forţă cu produsul dintre masa elementului ($\rho_o\,\Delta x$) şi acceleraţia ($\partial^2 u/\partial t^2$), obţinem ecuaţia,

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}=\left(\frac{\rho_o}{C}\right)\cdot\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}\quad , \qquad (4.1.5)$$

iar viteza de propagare a undei elastice va fi,

$$v_o=\sqrt{C/\rho_o}\quad , \qquad (4.1.6)$$

şi nu depinde de frecvenţa de oscilaţie. Din (4.1.6) mai remarcăm faptul că viteza de propagare creşte odată cu valoarea constantei elastice şi micşorarea densităţii lineare de masă ρ_o.. Soluţia ecuaţiei (4.1.5) se poate scrie sub forma,

$$u\approx\exp\left[i\cdot(\omega t\pm kx)\right]\quad , \qquad (4.1.6')$$

unde $\omega = kv_o$, iar $k = 2\pi/\lambda$ (λ - lungimea de undă) se numeşte *vector de undă.*

Propagarea undelor elastice de-a lungul unui lanţ de atomi identici nu se deosebeşte de propagarea undelor într-o strună omogenă dacă lungimea lor de undă este mult mai mare decât distanţa interatomică. Este interesant de analizat ce se întâmplă în cazul când lungimile de undă ale oscilaţiilor care se propagă, se vor micşora.

Să analizăm un lanţ de atomi identici, cu masa M şi separaţi între ei prin distanţele a (unde a are semnificaţia de constantă a reţelei), aşa cum se arată în figura 4.1.

Să notăm cu u_n deplasarea atomului n din poziţia de echilibru. Dacă vom ţine cont numai de interacţiunile cu vecinii de ordinul întâi atunci forţa F_n, care acţionează asupra atomului n, se poate scrie sub forma,

$$F_n = \beta \cdot (u_{n+1} - u_n) - \beta \cdot (u_n - u_{n-1}) \quad . \tag{4.1.7}$$

Mărimea, care se află în paranteza primului termen din membrul drept al acestei relaţii, creşte odată cu creşterea distanţei dintre atomii n şi $(n+1)$, iar mărimea similară din al doilea termen, de asemenea, creşte odată cu creşterea distanţei dintre atomi. Astfel, asupra atomului n vor acţiona două forţe orientate în sensuri opuse. Mărimea β se numeşte *constanta forţei elastice*. Din punct de vedere macroscopic un astfel de lanţ poate fi analizat ca o strună cu densitatea lineară $\rho_o = M/a$ şi constanta elastică $C = \beta a$. Ultima afirmaţie rezultă din faptul că forţa pentru a deforma un ochi din lanţul de atomi este,

$$F = \beta \cdot (u_n - u_{n-1}) = \beta \, a \, \varepsilon \quad ,$$

iar conform definiţiei constantei elastice ea trebuie să fie egală cu εC şi deci, $C = \beta a$.

Să analizăm, mai departe, propagarea undelor de-a lungul lanţului de atomi. Cu ajutorul relaţiei (4.1.7), pentru ecuaţia de mişcare a atomului n, putem scrie,

$$M \ddot{u} = \beta \, (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad . \tag{4.1.8}$$

Vom căuta soluţia acestei ecuaţii sub forma,

$$u_n = u_o \cdot \exp\left[\, i \, (\omega t + kan) \, \right] \quad , \tag{4.1.9}$$

deoarece mărimea na este mult mai apropiată de valoarea x, care corespunde cazului coardei lineare. Mărimea u_o din (4.1.9) este o constantă. Ca şi înainte, a este distanţa dintre atomii cei mai apropiaţi iar n este indicele de poziţie curent. Soluţia (4.1.9) satisface ecuaţia (4.1.8), dacă este îndeplinită condiţia,

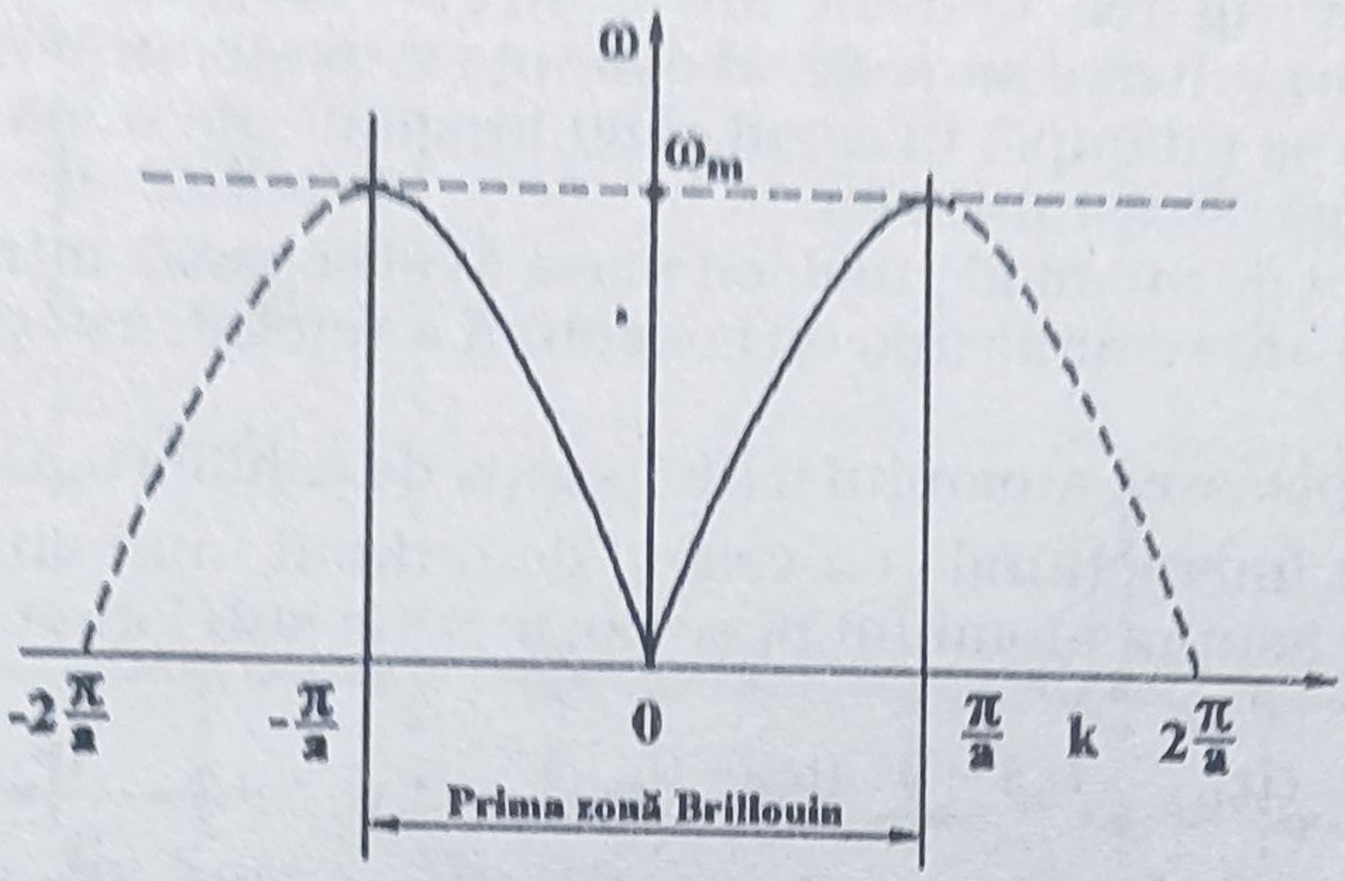


Fig.4.2. Dependenţa frecvenţei ω de vectorul de undă k în cazul unei reţele atomice lineare, formată din atomi identici.

$$-\omega^2 \cdot M = \beta \cdot \left(e^{ika} + e^{-ika} - 2 \right) \quad . \tag{4.1.10}$$

Cum,

$$e^{ika} + e^{-ika} - 2 = -4\sin^2 \frac{ka}{2} \quad ,$$

rezultă că (4.1.9) va fi o soluţie a ecuaţiei (4.1.8) dacă,

$$\omega = \left(\frac{4\beta}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad . \tag{4.1.11}$$

Această formulă, care leagă mărimile ω şi *k*, se numeşte *lege de dispersie*. Dependenţa lui ω de k, pentru ramura pozitivă a curbei este arătată în figura 4.2. Din această curbă se poate remarca că frecvenţa maximă pe care o pot avea undele, care se propagă în reţeaua liniară, este dată de relaţia,

$$\omega_m = \sqrt{4\beta / M} \quad . \tag{4.1.12}$$

Această frecvenţă corespunde vectorului de undă $k_m = \pm \frac{\pi}{a}$. Ţinând cont de faptul că $\beta = C/a$, $M = \rho_o a$, iar $v_o = \sqrt{C/\rho_o}$, relaţia (4.1.11) se poate scrie sub forma,

$$\omega = \frac{2\, v_o}{a} \cdot \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad . \tag{4.1.13}$$

Prin urmare, soluţia (4.1.9), este de tipul undei progresive şi satisface ecuaţiile (4.1.8) pentru orice n, dacă frecvenţele ω sunt legate de vectorii de undă k (sau lungimile de undă λ) printr-o relaţie de dispersie de forma (4.1.11) sau (4.1.13). Astfel, într-o reţea lineară de atomi are loc fenomenul de dispersie, adică frecvenţa ω nu este proporţională cu vectorul de undă k, aşa cum are loc într-o coardă continuă.

Să înlocuim în soluţia (4.1.9) vectorul de undă k cu vectorul de undă $k' = k + p \cdot \frac{2\pi}{a}$, unde p este un număr întreg, pozitiv sau negativ. Unda nouă care rezultă va fi,

$$u'_n = u_o \cdot \exp\left[i(\omega t + kan)\right] \cdot \exp\left[i(2\pi pn)\right] = u_n \quad ,$$

deoarece $\exp[i(2\pi pn)] = \exp[i(2\pi \times nr \cdot întreg)] = 1$. De aici rezultă că unda u'_n este identică (în toate punctele şi în orice moment) cu unda u_n şi deci, vectorii de undă k şi k' sunt indiscernabili fizic. Cu alte cuvinte, este suficient să analizăm variaţiile vectorului de undă k în orice interval cu lungimea $2\pi/a$. Noi vom alege ca interval fundamental de variaţie a lui k regiunea,

$$-\frac{\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a} \quad . \qquad (4.1.14)$$

În figura 4.2 este reprezentată dependenţa lui ω de k, care, conform celor arătate mai sus, este o funcţie periodică cu perioada $2\pi/a$. În majoritatea cazurilor este suficient să ne limităm numai la valorile pozitive ale lui k, de la zero la $k_{max} = \pi/a$, deoarece curba pentru $k < 0$ este simetrică cu cea pentru $k > 0$. Valorii maxime a lui k îi corespunde valoarea minimă a lungimii de undă λ. Din condiţia $k_{max} = (2\pi/\lambda_{min}) = (\pi/a)$, rezultă $\lambda_{min} = 2a$. De aici rezultă că într-un lanţ atomic discret nu pot exista unde cu $(\lambda/2)$ mai mici decât distanţa interatomică a. Undei cu $\lambda = \lambda_{min} = 2a$ îi corespunde frecvenţa maximă $\omega_m = (2v_o/a)$.

Dacă numărul atomilor N dintr-un lanţ atomic este foarte mare (aşa cum vom vedea în continuare, este convenabil să-l considerăm pe N număr mare şi impar, fapt care nu are prea mare importanţă), iar forţele de interacţiune dintre atomi se extind la una sau câteva distanţe interatomice, atunci condiţiile în care se găsesc atomii de la capete (de la suprafaţă) nu vor afecta mişcarea atomilor din interiorul lanţului. În particular, dacă noi aşezăm cei N atomi pe un cerc de rază foarte mare, în

aşa fel încât atomii cu numerele de ordine N şi 1 să fie separaţi tot prin distanţa a, atunci condiţiile la limită pot fi înlocuite prin *condiţiile de ciclicitate* Born-Karmann,

$$u_{n\pm N} = u_n \quad , \tag{4.1.15}$$

deoarece atomul cu numărul $n \pm N$ coincide cu atomul cu numărul n.

Din condiţiile de ciclicitate (4.1.15) şi expresia (4.1.9) rezultă că,

$$\exp(\pm ikaN) = 1 \quad ,$$

sau.

$$kaN = 2\pi g \quad , \tag{4.1.16}$$

unde g este un număr întreg. Din această relaţie şi din (4.1.14) rezultă că,

$$k = \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{g}{N} \quad , \tag{4.1.17}$$

unde valorile posibile ale lui g sunt,

$$-\frac{N}{2} \leq g \leq \frac{N}{2} \quad . \tag{4.1.18}$$

Prin urmare, pentru un lanţ finit de atomi, cu N grade de libertate, vectorul de undă k, care variază în intervalul de la $-\frac{\pi}{a}$ la $+\frac{\pi}{a}$, poate avea N valori discrete, definite de inegalitatea (4.1.18). Evident, noi întotdeauna putem (şi chiar trebuie) să-l alegem pe N atât de mare în aşa fel încât variaţia lui k în (4.1.17) să poată fi considerată cvasicontinuă. O astfel de "numărare" a vectorilor de undă k este foarte utilă în legătură cu problemele legate de statistică şi cinetică.

Ţinând cont de faptul că frecvenţa ω, conform relaţiei (4.1.13), depinde de k, iar k variază discret, rezultă că putem pune problema numărului de oscilaţii (cu diferiţi vectori de undă) în intervalul de frecvenţe de la ω la $\omega + d\omega$. Din relaţiile (4.1.11) şi (4.1.17) rezultă,

$$d\omega = a\sqrt{\beta/M} \cdot \left|\cos\frac{ka}{2}\right| dk \quad \text{şi} \quad dk = \frac{2\pi}{aN}\, dg \quad ,$$

iar de aici obţinem imediat,

$$d\omega = \frac{2\pi}{N} \cdot \sqrt{\beta/M} \cdot \left|\cos\frac{ka}{2}\right| dg \quad . \tag{4.1.19}$$

Numărul de oscilaţii dz, în intervalul de frecvenţe $d\omega$, din ambele ramuri $\omega(k)$, de la $-\pi/a$ la $+\pi/a$, este egal cu,

$$dz = 2dg = \frac{N}{\pi} \cdot \sqrt{M/\beta} \cdot \frac{d\omega}{\left|\cos\frac{ka}{2}\right|} . \qquad (4.1.20)$$

Din relaţia (4.1.11) rezultă că,

$$\cos\frac{ka}{2} = \left(1 - \sin^2\frac{ka}{2}\right)^{1/2} = \left(1 - \frac{\omega^2}{\frac{4\beta}{M}}\right)^{1/2} = \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_m^2}\right)^{1/2} .$$

Utilizând această relaţie şi formula (4.1.20), pentru densitatea numărului de oscilaţii din intervalul unitar de frecvenţe, obţinem,

$$\frac{dz}{d\omega} = \frac{2N}{\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}} . \qquad (4.1.21)$$

În figura 4.3 este reprezentată dependenţa densităţii numărului de oscilaţii în funcţie de frecvenţa oscilaţiilor. Aşa cum vom vedea mai departe, pentru cristalul tridimensional, în aproximaţia mediului continuu şi izotrop (Debye, 1912), densitatea numărului de oscilaţii are forma,

$$\frac{dz}{d\omega} \approx \omega^2 .$$

Pentru lungimi de undă mari (sau vectori de unda k mici) din (4.1.11) rezultă imediat,

$$\omega = 2 \cdot \left(\frac{\beta}{M}\right)^{1/2} \frac{ak}{2} . \qquad (4.1.22)$$

În cazul general, când are loc dispersia undelor, adică frecvenţa ω depinde de vectorul de undă k, trebuie să deosebim *viteza de faza* v_f, cu care se propagă faza undei monocromatice şi *viteza de grup*

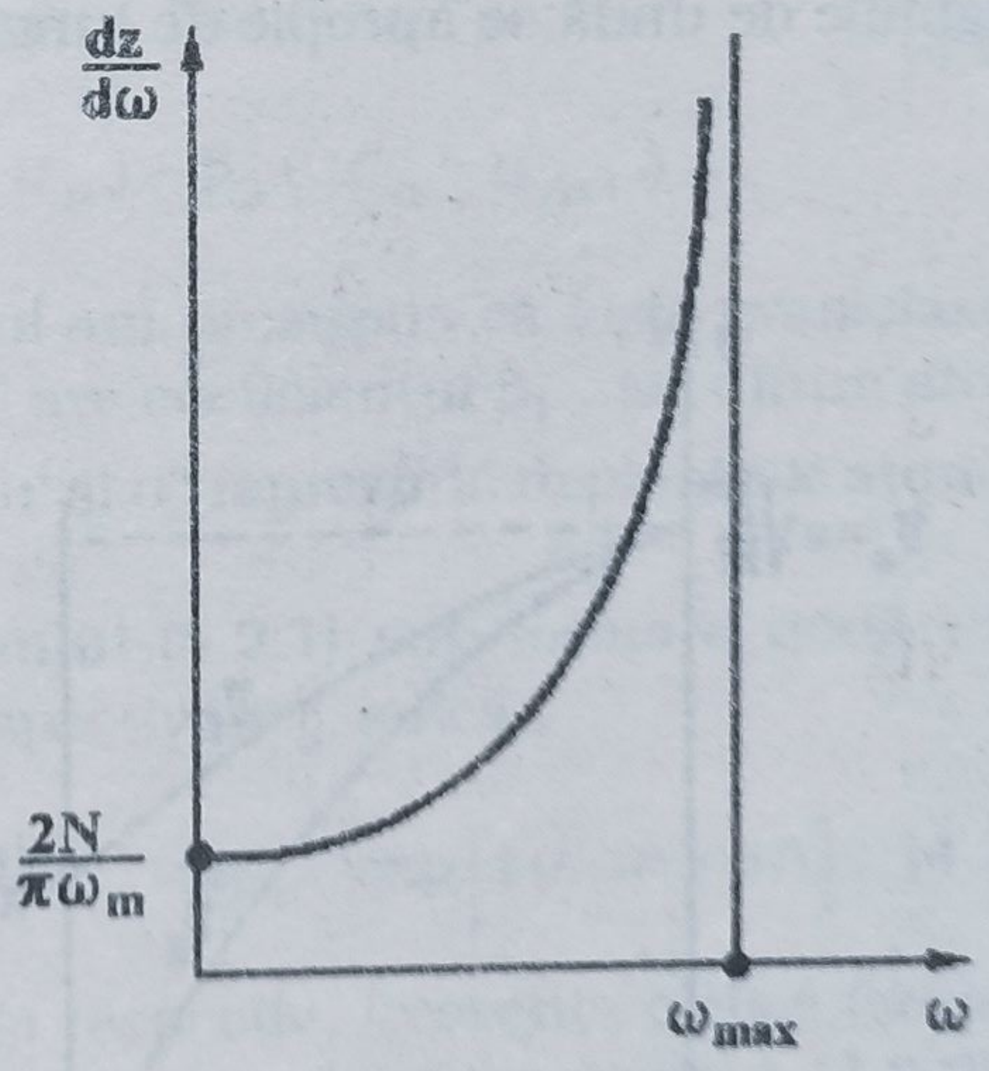


Fig.4.3. Dependenţa densităţii numărului de oscilaţii în funcţie de frecvenţa oscilaţiilor.

v_g, cu care se propagă pachetul de unde şi deci şi energia undelor. Se ştie că,

$$v_f = \frac{\omega}{k} \quad \text{şi} \quad v_g = \left|\frac{d\omega}{dk}\right| . \tag{4.1.23}$$

Din expresia (4.1.22), în cazul lungimilor de undă mari, obţinem,

$$v_f = v_g = v_0 = \text{viteza sunetului.}$$

În cazul general, pentru oricare valoare a vectorului de undă din intervalul $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$, din relaţia (4.1.13), obţinem,

$$v_f = v_o \cdot \left|\frac{\sin\frac{ka}{2}}{\frac{ka}{2}}\right| ; \tag{4.1.24}$$

$$v_g = v_o \cdot \left|\cos\frac{ka}{2}\right| . \tag{4.1.25}$$

În figura 4.4 este reprezentată dependenţa vitezelor v_f şi v_g în funcţie de vectorul de undă k. Din această figură remarcăm faptul că viteza de grup cu care este transportată energia oscilaţiilor tinde spre zero când lungimile de undă se apropie de lungimea de undă minimă.

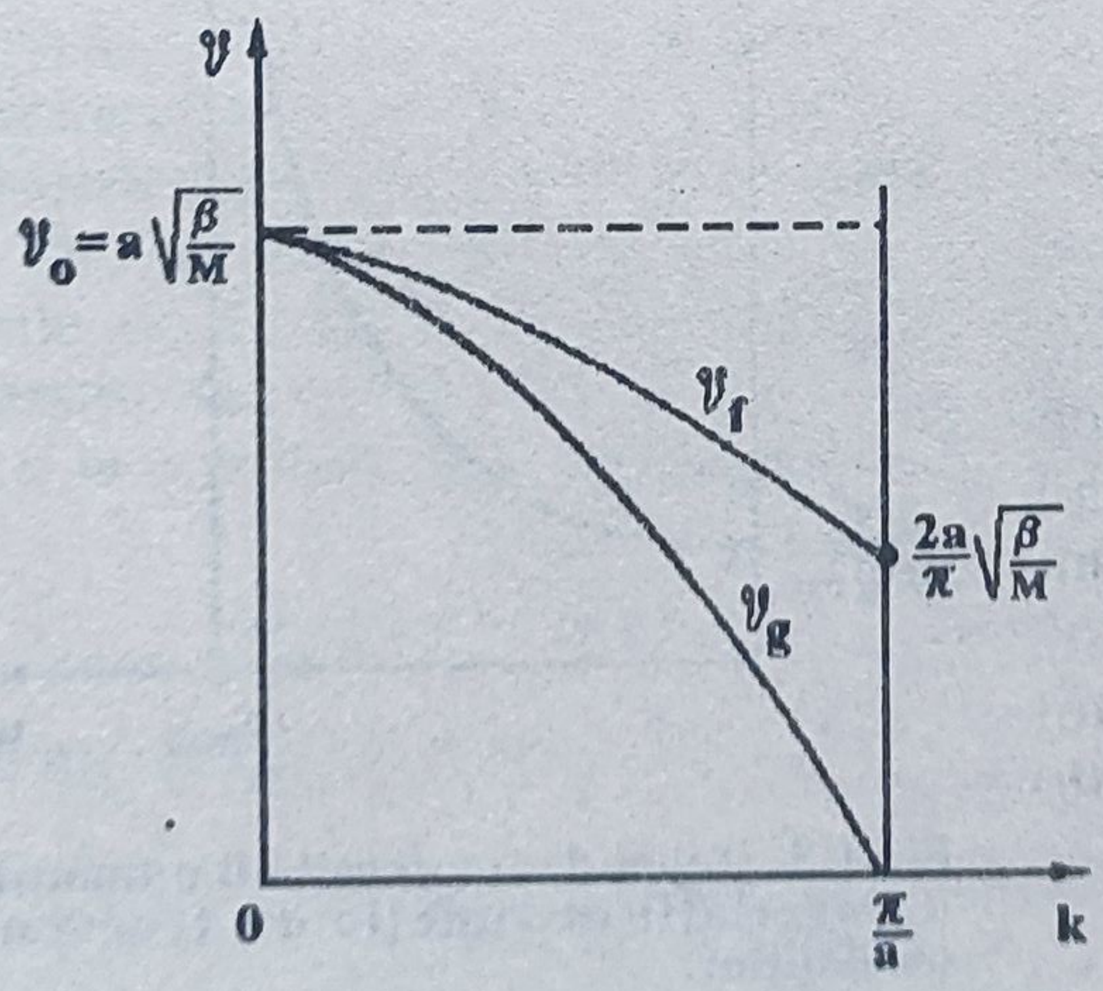


Fig.4.4. Dependenţa vitezelor v_f şi v_g în funcţie de vectorul de undă k.

4.2. OSCILAŢIILE REŢELEI LINEARE COMPLEXE

În paragraful anterior noi am analizat mişcarea atomilor din reţeaua unidimensională simplă în care se putea alege o celulă primitivă cu un singur atom. Corespondenţii tridimensionali ai unei astfel de reţele pot fi, de exemplu, reţelele cubice cu feţe centrate sau cu volum centrat. Pentru cristalele care au mai mult de un atom pe celula primitivă, spectrul vibraţiilor prezintă o serie de particularităţi noi şi interesante. Să analizăm mai departe oscilaţiile reţelei unidimensionale complexe, care conţine doi atomi în celula elementară, ca în structura de NaCl sau în structura diamantului.

Să considerăm o reţea unidimensională infinită, care constă din atomi de două tipuri, având masele M_1 şi respectiv, M_2. În figura 4.5 sunt reprezentate nodurile unei reţele complexe. Nodurile n' sunt ocupate cu atomii M_1 , iar nodurile n" sunt ocupate de atomii cu masele M_2. Nu este esenţial ca masele să fie diferite, dar dacă cei doi atomi nu sunt echivalenţi atunci vor fi diferite fie constantele de forţă, fie masele. Dacă a este constanta reţelei pentru celula elementară unidimensională şi, în ipoteza că fiecare atom interactionează numai cu vecinii cei mai apropiaţi, putem scrie ecuaţiile de mişcare ale atomilor n' şi n",

$$M_1 \cdot \frac{d^2 u'_n}{dt^2} = -\beta_1 (u'_n - u''_n) - \beta_2 (u'_n - u''_{n-1}) ,$$
$$M_2 \cdot \frac{d^2 u''_n}{dt^2} = -\beta_1 (u''_n - u'_n) - \beta_2 (u''_n - u'_{n+1}) . \qquad (4.2.1)$$

În scrierea ecuatiilor (4.2.1) noi am presupus că forţa cvasielastică de interacţiune dintre atomii n' şi n" are coeficientul β_1 , iar dintre atomii n' şi n" are coeficientul β_2 . Mărimile u' şi u" reprezintă deplasările atomilor faţă de poziţiile de echilibru.

Vom căuta o soluţie a sistemului (4.2.1) sub forma a două unde progresive cu amplitudinile u'_o şi respectiv, u''_o, adică ,

$$u'_n = u'_o \cdot \exp\left[i(kan + \omega t)\right] \quad ; \quad u''_n = u''_o \cdot \exp\left[i(kan + \omega t)\right], \qquad (4.2.2)$$

unde k şi ω sunt vectorul de undă şi respectiv, frecvenţa ciclică (aceleaşi în ambele expresii), iar amplitudinile $u'_o \neq u''_o$. Introducând (4.2.2) în (4.2.1), după o serie de operaţii algebrice obţinem,

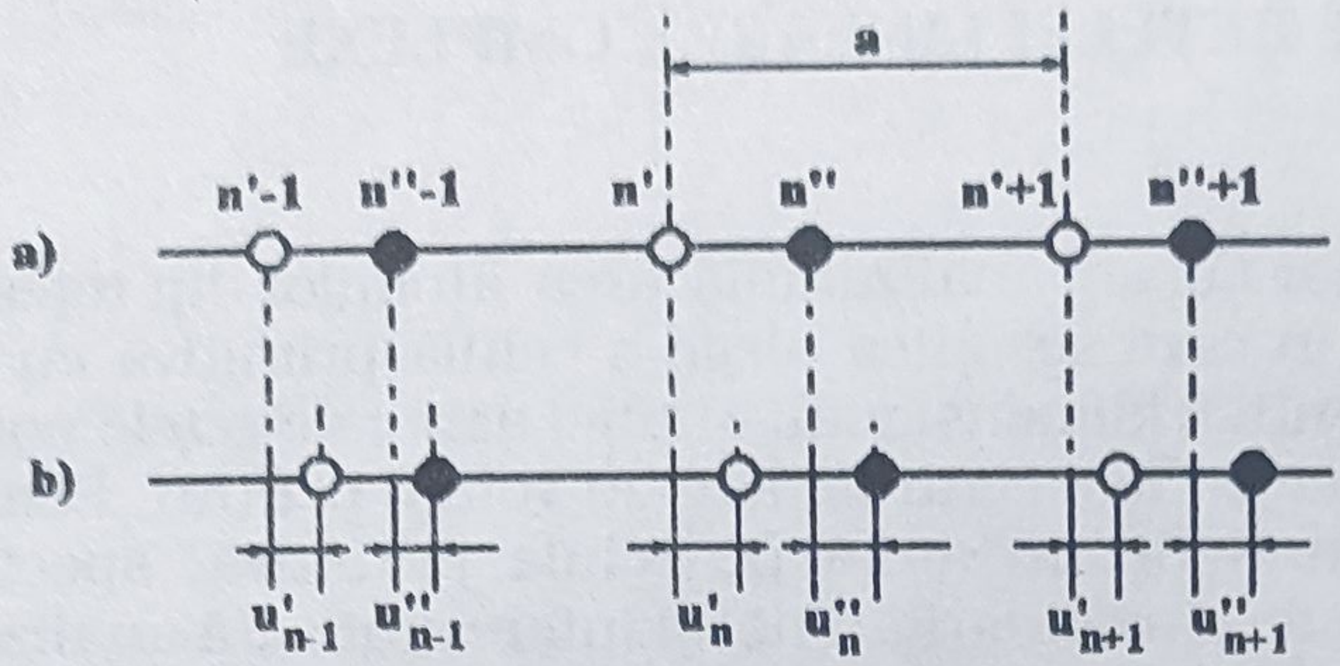


Fig.4.5. Structura unui lanţ linear biatomic (a) şi deplasările atomilor faţă de poziţiile de echilibru (b).

$$\left[\omega^2 - \frac{\beta_1 + \beta_2}{M_1}\right] \cdot u'_o + \left[\frac{\beta_1 + \beta_2\, e^{-iak}}{M_1}\right] \cdot u'_o = 0 \quad , \tag{4.2.3}$$

$$\left[\frac{\beta_1 + \beta_2\, e^{iak}}{M_2}\right] \cdot u'_o + \left[\omega^2 - \frac{\beta_1 + \beta_2}{M_2}\right] \cdot u''_o = 0 \quad .$$

Acest sistem de ecuaţii lineare şi omogene, cu necunoscutele u'_o şi u''_o (care pot fi complexe), are soluţii diferite de zero numai dacă determinantul coeficienţilor este egal cu zero,

$$\begin{vmatrix} \omega^2 - \dfrac{\beta_1 + \beta_2}{M_1} & \dfrac{\beta_1 + \beta_2\, e^{-ika}}{M_1} \\ \dfrac{\beta_1 + \beta_2\, e^{ika}}{M_2} & \omega^2 - \dfrac{\beta_1 + \beta_2}{M_2} \end{vmatrix} = 0 \quad ,$$

sau,

$$\omega^4 - \omega^2 \cdot \frac{(\beta_1 + \beta_2)(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} + \frac{4\beta_1\beta_2 \sin^2 \dfrac{ka}{2}}{M_1 M_2} = 0 \quad .$$

Rezolvând această ecuaţie în raport cu ω^2 obţinem,

$$\omega_1^2 = \frac{\omega_o^2}{2} \cdot \left\{ 1 - \left(1 - \gamma^2 \sin^2 \frac{ka}{2} \right)^{1/2} \right\} . \tag{4.2.4}$$

$$\omega_2^2 = \frac{\omega_o^2}{2} \cdot \left\{ 1 + \left(1 - \gamma^2 \sin^2 \frac{ka}{2} \right)^{1/2} \right\} . \qquad (4.2.5)$$

unde,

$$\omega_o^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \text{ şi } \gamma^2 = 16 \cdot \frac{\beta_1 \beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \cdot \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} . \qquad (4.2.6)$$

Mărimea γ din (4.2.4) şi (4.2.5), aşa cum se poate observa din (4.2.6), atinge valoarea maximă $\gamma = 1$ când $\beta_1 = \beta_2$ şi $M_1 = M_2$. Astfel, tot timpul

$$\gamma^2 \cdot \sin^2 \frac{ka}{2} \leq 1 ,$$

şi deci frecvenţele ω_1 şi ω_2, din (4.2.4) şi (4.2.5), vor fi reale. La fel ca în cazul tratat anterior, observăm că soluţiile (4.2.2) satisfac ecuaţiile de mişcare (4.2.1) dacă frecvenţa ciclică ω este legată de vectorul de undă k prin relaţiile de dispersie (4.2.4) şi (4.2.5). Deosebirea esenţială faţă de cazul anterior constă în faptul că pentru reţeaua lineară cu doi atomi în celula elementară se obţin două ramuri de dispersie: una din ele,

$$\omega_1 = \omega_{ac}(k) ,$$

se numeşte *ramura acustică*, iar cealaltă

$$\omega_2 = \omega_{op}(k) ,$$

se numeşte *ramura optică*. La fel ca în paragraful anterior se poate arăta că forma soluţiilor (4.2.2) nu îşi restrînge generalitatea dacă analizăm variaţiile vectorului de undă k numai în intervalul redus $(0, \frac{\pi}{a})$.

Să analizăm soluţiile (4.2.4) şi (4.2.5) în două situaţii limită: cazul lungimilor de undă mari şi cazul lungimilor de undă mici. Pentru k=0 şi $k=\pi/a$, obţinem imediat,

$$\omega_1(0) = \omega_{ac}(0) = 0 \quad , \quad \omega_1(\pi/a) = \omega_{ak}(\pi/a) = \frac{\omega_o}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{1 - \sqrt{1 - \gamma^2}} \quad , \qquad (4.2.7)$$

$$\omega_2(0) = \omega_{op}(0) = \omega_o \quad , \quad \omega_2(\pi/a) = \omega_{op}(\pi/a) = \frac{\omega_o}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{1 + \sqrt{1 - \gamma^2}} \quad , \qquad (4.2.8)$$

Din aceste relaţii observăm că,

$$\omega_{op}(0) = \omega_o > \omega_{op}(\pi/a) > \omega_{ac}(\pi/a) > \omega_{ac}(0) = 0 . \qquad (4.2.9)$$

Pentru lungimi de undă mari, când $\lambda \gg a$ sau $ka \ll 1$, iar $\sin\frac{ka}{2} \approx \frac{ka}{2}$, din relaţiile (4.2.4) şi (4.2.5) rezultă,

$$\omega_1 = \omega_{ac} \approx \frac{1}{4}\,\omega_o \gamma\, ak \quad , \quad \omega_2 = \omega_{op} \approx \omega_o \left(1 - \frac{\gamma^2 a^2}{32} \cdot k^2\right) \quad . \qquad (4.2.10)$$

De asemenea, se poate uşor arăta că dacă $\gamma \neq 1$, atunci

$$\left(\frac{d\omega_{ac}}{dk}\right)_{k=\frac{\pi}{a}} = \left(\frac{d\omega_{op}}{dk}\right)_{k=\frac{\pi}{a}} = 0 \; . \qquad (4.2.11)$$

Analizând relaţiile (4.2.7)-(4.2.11) rezultă că ramurile de dispersie sunt determinate univoc şi au o comportare ca cea prezentată în figura 4.6. Dependenţele din această figură se realizează atâta timp cât $\gamma^2 < 1$, iar pentru aceasta este suficient ca fie $M_1 \neq M_2$, fie $\beta_1 \neq \beta_2$.

Subliniem, încă odată, particularităţile ramurilor acustice şi optice. Pentru $\lambda \longrightarrow \infty$, frecvenţa $\omega_{ac} \longrightarrow 0$, iar $\omega_{op} \longrightarrow \omega_o \neq 0$. Dacă $M_1 = M_2 = M$, şi $\beta_1 = \beta_2 = \beta$, atunci $\gamma^2 = 1$, iar din (4.2.4) şi (4.2.5) obţinem imediat,

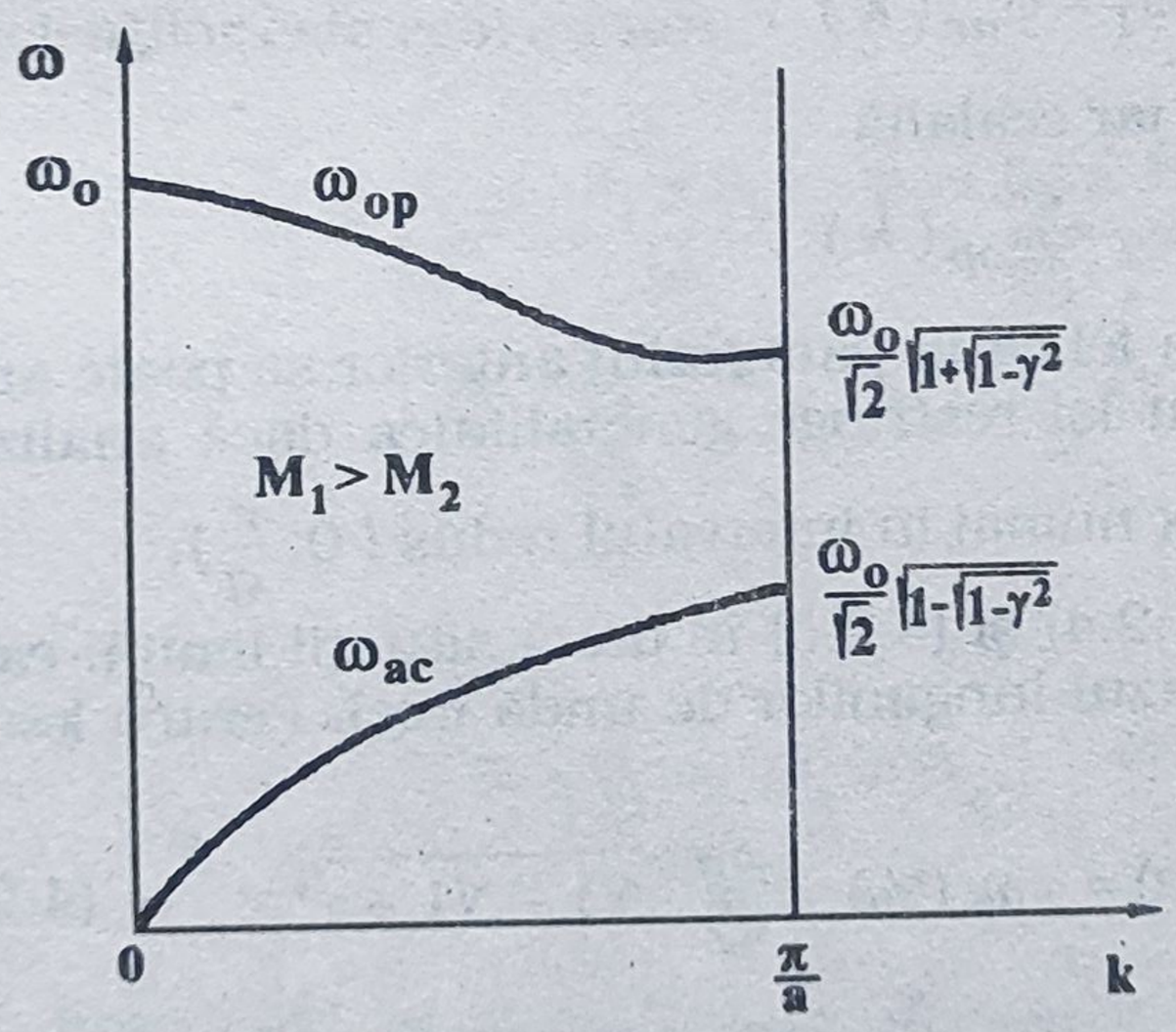


Fig.4.6. Ramurile relaţiei de dispersie pentru o reţea lineară cu doi atomi diferiţi în celula elementară.

$$\omega_{ac} = 2\sqrt{\beta/M} \cdot \left|\sin\frac{ak}{4}\right| \quad , \quad \omega_{op} = 2\sqrt{\beta/M} \cdot \left|\cos\frac{ak}{4}\right| \; . \qquad (4.2.12)$$

În acest caz, când atomii sunt identici iar forţele de legătură sunt aceleaşi, distanţele dintre atomi trebuie să fie aceleaşi şi deci constanta reţelei în

notaţiile din figura 4.5 este egală cu a/2, adică este de două ori mai mică decât în cazul anterior. Acum noi trebuie să analizăm variaţia vectorului

de undă în intervalul $(0, \frac{\pi}{a/2})$. Se poate uşor observa că lui ω_{ac} din (4.2.12) îi corespunde $\omega_{ac}(k)$ din (4.2.10), pentru $k \in \left(0, \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi}{a/2}\right)$, iar lui ω_{op} din (4.2.11) îi corespunde $\omega_{ac}(k)$ din (4.2.10), dar pentru $k \in \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{\pi}{a/2}, \frac{\pi}{a/2}\right)$, cu valorile echivalente ale lui k, egale cu $k' = \frac{2\pi}{a} - k$. Într-adevăr,

$$\cos\frac{k'a}{4} = \cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{ak}{4}\right) = \sin\frac{ak}{4} \quad .$$

Să analizăm mai departe caracterul oscilaţiilor atomilor din ramurile acustice şi optice. Din relaţiile (4.2.2) şi (4.2.3) rezultă imediat,

$$\frac{u_n}{u'_n} = \frac{u'_o}{u'_o} = \frac{\beta_1 + \beta_2 e^{-ika}}{(\beta_1 + \beta_2) - M_1\omega^2} \quad . \qquad (4.2.13)$$

Să observăm că pentru k=0 şi $k = \pi/a$, factorul $e^{-ika} = 1$ şi respectiv, $e^{-ika} = -1$. În ambele cazuri, aşa cum se poate observa din (4.2.13), atât amplitudinile u_o şi u'_o cât şi deplasările u_n şi u'_n sunt reale.

Să analizăm, mai întâi cazul lungimilor de undă mari, când $\lambda \longrightarrow \infty$ şi $k \longrightarrow 0$. În acest caz, $e^{-ika} = e^{ika} = 1$. Utilizând expresiile (4.2.7) şi (4.2.8), din (4.2.13) rezultă imediat ,

$$\left(\frac{u_n}{u''_n}\right)_{ac} = 1 \quad , \quad \left(\frac{u'_n}{u''_n}\right)_{op} = -\frac{M_1}{M_2} \quad . \qquad (4.2.14)$$

Prin urmare, în ramura acustică a oscilaţiilor deplasările atomilor sunt sincronizate, adică în orice moment abaterile ionilor de la poziţiile de echilibru sunt aceleaşi, iar celula elementară se deplasează ca un întreg. O situaţie similară are loc şi la propagarea undelor elastice. De aceea, această ramură de oscilaţie a fost denumită *ramură acustică*.

Să considerăm acum ramura optică a oscilaţiilor cu lungimi de undă foarte mari ($k \dashrightarrow 0$). În acest caz atomii din celula elementară oscilează în opoziţie de fază în aşa fel încât centrul lor de greutate rămâne nemişcat, adică $(u_n M_2 + u'_n M_1) = 0$. Dacă celula elementară a cristalului este formată din ioni de sarcini opuse, atunci ramura optică a oscilaţiilor este legată de modificarea momentului electric dipolar al celulei. Astfel,

oscilaţiile în opoziţie de fază vor da naştere unor dipoli electrici, care pot interacţiona cu radiaţia electromagnetică. De aceea, această ramură de oscilaţie a fost numită şi *ramură optică*.

Mai departe vom analiza cazul lungimilor de undă scurte, când $\lambda = 2a$ şi $k = 2\pi/\lambda = \pi/a$. În acest caz, $e^{-ika} = e^{ika} = 1$. Utilizând expresiile (4.2.7) şi (4.2.8), pentru $\omega(\pi/a)$, din (4.2.13) obţinem imediat,

$$\frac{u'_n}{u''_n} = \frac{\dfrac{(\beta_1 - \beta_2)}{(\beta_1 + \beta_2)}}{1 - \dfrac{M_1 + M_2}{2M_2} \cdot \left\{ 1 \pm \left[1 - \dfrac{\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \cdot \dfrac{16 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right]^{1/2} \right\}} \cdot \quad (4.2.15)$$

unde semnul "-", din faţa radicalului, corespunde ramurii acustice, iar semnul "+", corespunde ramurii optice. În cazul de faţă prezintă interes analizarea unor cazuri particulare.

Dacă $\beta_1 = \beta_2$, atunci numărătorul din (4.2.15) este egal cu zero, iar numitorul este diferit de zero şi egal cu $(M_2 - M_1)/M_2$, pentru ramura acustică când $M_1 < M_2$ şi pentru ramura optică, când $M_1 > M_2$. Astfel, rezultă că:

- $u'_n = 0$ şi $u''_n \neq 0$ pentru ramura acustică, când $M_1 < M_2$ şi
- $u'_n = 0$ şi $u''_n \neq 0$, pentru ramura optică, când $M_1 > M_2$.

Pentru lungimi de undă scurte, apropiate de limita $\lambda = 2a$, în ramura acustică rămân nemişcaţi atomii mai uşori (cu masa M_1), dar oscilează cei mai grei (cu masa M_2). În ramura optică a oscilaţiilor situaţia este inversă.

Noi am analizat pentru ramura acustică cazul când $M_1 < M_2$, iar pentru ramura optică cazul când $M_1 > M_2$. Acest lucru l-am făcut numai din comoditate. Dacă am presupune că pentru ramura acustică (semnul "-" în faţa radicalului din relaţia (4.2.15)) avem $M_1 > M_2$, atunci $(u'_n/u''_n) = (0/0)$. După ce ridicăm această nedeterminare obţinem $(u'_n/u''_n) = \infty$, adică $u'_n \neq 0$ şi $u''_n = 0$. În aceste condiţii ajungem din nou la concluzia de mai sus şi anume că în ramura acustică rămân nemişcaţi atomii uşori şi oscilează cei mai grei.

Să analizăm în continuare un al doilea caz, când $M_1 = M_2$, iar $\beta_1 > \beta_2$. Numitorul expresiei (4.2.15) în acest caz va fi,

$$1 - 1 \pm \frac{\sqrt{(\beta_1 - \beta_2)^2}}{(\beta_1 + \beta_2)} = \pm \frac{\sqrt{(\beta_1 - \beta_2)^2}}{(\beta_1 + \beta_2)} \quad ,$$

adică este egal cu $(\beta_1 - \beta_2)/(\beta_1 + \beta_2)$, pentru ramura acustică şi cu $-(\beta_1 - \beta_2)/(\beta_1 + \beta_2)$, pentru ramura optică. Prin urmare,

$$\left(\frac{u'_n}{u''_n}\right)_{ac} = 1 \quad \text{şi} \quad \left(\frac{u'_n}{u''_n}\right)_{op} = -1 \quad , \qquad (4.2.16)$$

ceea ce înseamnă că, în cazul undelor scurte, atomii oscilează în ramura acustică în fază, iar în ramura optică în antifază. În mod similar se poate analiza cazul când $\beta_1 < \beta_2$ şi atunci,

$$\left(\frac{u'_n}{u''_n}\right)_{ac} = -1 \quad \text{şi} \quad \left(\frac{u'_n}{u''_n}\right)_{op} = 1 \quad . \qquad (4.2.17)$$

În continuare, la fel ca în cazul reţelei unidimensionale simple, se pot introduce condiţiile ciclice de periodicitate Born-Karmann, unde acum N reprezintă numărul celulelor elementare şi apoi se poate determina numărul de oscilaţii $\frac{dz}{d\omega}$ atât pentru ramura optică cât şi pentru ramura acustică.

4.3. COORDONATELE NORMALE PENTRU REŢEAUA LINEARĂ SIMPLĂ.

Mai sus noi am analizat oscilaţiile unei reţele lineare simple şi am arătat că expresia (4.1.9) satisface ecuaţia de mişcare (4.18) dacă este satisfacută relaţia de dispersie (4.1.11). Evident, undele armonice (4.1.9) nu descriu sub forma cea mai generală mişcarea atomilor din lanţul linear. Sub forma cea mai generală mişcarea atomilor poate fi descrisă de o superpoziţie lineară a tuturor undelor de forma (4.1.9). Fiecare undă este caracterizată de vectorul de undă k, frecvenţa ciclică $\omega(k) \equiv \omega_k$ şi amplitudinea A_k. Să presupunem că deplasările reale ale atomilor sunt de forma,

$$u_n = A_k\, e^{i(kan - \omega_k t)} + A_k^*\, e^{-i(kan - \omega_k t)} = 2\,|A_k|\cos(kan - \omega_k t + \alpha_k) \quad ,$$

unde,

$$A_k = |A_k|\, e^{i\alpha_k} \quad .$$

Prin urmare, în cazul cel mai general deplasările atomilor vor avea forma,

$$u_n = \sum_k \left\{ A_k\, e^{i(kan - \omega_k t)} + A_k^*\, e^{-i(kan - \omega_k t)} \right\} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \sum_k \left\{ a_k\, e^{ikan} + a_k^*\, e^{-ikan} \right\} \quad , \tag{4.3.1}$$

unde,

$$a_k = \sqrt{N} \cdot A_k \cdot e^{-i\omega_k t} \quad .$$

În scrierea relaţiei (4.3.1) noi am presupus că reţeaua satisface condiţia de ciclitate, astfel ca sumarea în (4.3.1) se face după toate cele N valori discrete ale vectorului de undă $k = \frac{2\pi}{aN} \cdot g$ ($g = 1, 2, \ldots N$).

Aşa cum vom vedea mai jos, mărimile a_k sau, mai precis, unele combinaţii lineare simple ale acestora, vor juca rolul de *coordonate normale* şi respectiv, de *impulsuri generalizate* pentru sistemul linear de atomi identici. Astfel, relaţia (4.3.1) se poate analiza ca o transformare de la coordonatele normale şi impulsurile generalizate a_k (mărimile a_k sunt complexe şi de aceea lor le corespund 2N mărimi reale). Această transformare are un caracter ceva mai general deoarece vechile coordonate u_n sunt exprimate simultan în funcţie de noile coordonate normale şi impulsurile corespunzătoare. Energia cinetică E_c şi energia potenţială E_p, pentru lanţul atomic, vor fi

$$E_c = \frac{M}{2} \cdot \sum_{n=1}^{N} \cdot \dot{u}_n^2 \quad , \tag{4.3.2}$$

$$E_p = \frac{\beta}{2} \cdot \sum_{n=1}^{N} (u_n - u_{n-1})^2 \quad . \tag{4.3.3}$$

Aşa cum era de aşteptat, forţa care acţionează asupra atomului n din şir va fi dată de relaţia,

$$F_n = -\frac{\partial E_p}{\partial u_n} = -\beta\,(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) \quad ,$$

care coincide cu relaţia (4.1.7).

Utilizând formula (4.3.1) şi observând că $\dot{a}_k = -i\omega a_k$ şi $\dot{a}_k^* = i\omega_k a_k^*$, pentru energia cinetică obţinem,

$$E_c = \frac{M}{2}\sum_{n=1}^{N} \dot{u}_n\,\dot{u}_n =$$

$$= \frac{M}{2}\cdot\sum_{n=1}^{N}\left\{\frac{1}{\sqrt{N}}\cdot\sum_{k}\left[\dot{a}_k\,e^{ikan} + \dot{a}_k^*\,e^{-ikan}\right]\cdot\frac{1}{\sqrt{N}}\cdot\sum_{k'}\left[\dot{a}_{k'}\,e^{ik'an} + \dot{a}_{k'}^*\,e^{-ik'an}\right]\right\} =$$

$$= -\frac{M}{2N}\cdot\sum_{k,k'}\sum_{n=1}^{N}\omega_k\,\omega_{k'}\cdot$$

$$\cdot\left\{a_k\,a_{k'}\,e^{i(k+k')an} - a_k\,a_{k'}^*\,e^{i(k-k')an} - a_k^*\,a_{k'}\,e^{-i(k-k')an} + a_k^*\,a_{k'}^*\,e^{-i(k+k')an}\right\} \qquad (4.3.4)$$

Ţinând cont de faptul că,

$$\sum_{n=1}^{N} e^{ikan} = \sum_{n=1}^{N} e^{i\frac{2\pi}{N}gn} = \begin{cases} 0\ , \ pentru \quad k \neq 0 \ \ (sau \ \ g \neq 0) \\ N\ , \ pentru \quad k = 0 \ \ (sau \quad k = \dfrac{2\pi}{a}\cdot nr\ întreg\ ) \end{cases} \qquad (4.3.5)$$

în sumarea după n a primului termen din paranteza acoladă obţinem,

$$\sum_{n=1}^{N} e^{i(k+k')an} = \begin{cases} 0,\ pentru \quad k+k' \neq 0\ , \\ N,\ pentru \quad k+k' = 0\ . \end{cases} \qquad (4.3.6)$$

În mod similar pot fi sumaţi şi ceilalţi termeni din paranteza acoladă a expresiei (4.3.4) şi, ţinând cont de faptul că $\omega_{-k} = \omega_{+k}$ obţinem,

$$E_c = \frac{M}{2}\cdot\sum_{k}\omega_k^2\,(2a_k\,a_k^* - a_k\,a_{-k} - a_k^*\,a_{-k}^*)\ . \qquad (4.3.7)$$

Să exprimăm acum energia potenţială (4.3.3) în funcţie de mărimile a_k şi a_k^*. Dacă introducem (4.3.1) în (4.3.3), obţinem,

$$E_p = \frac{\beta}{2} \cdot \sum_{n=1}^{N} (u_n - u_{n-1})(u_n - u_{n-1}) =$$

$$= \frac{\beta}{2N} \cdot \sum_{k,k'} \left[a_k e^{ikan} + a_k^* e^{-ikan} - a_k e^{-ika} e^{ikan} - a_k^* e^{ika} e^{-ikan} \right] \cdot$$

$$\cdot \left[a_{k'} e^{ik'an} + a_{k'}^* e^{-ik'an} - a_{k'}^* e^{-ik'a} \cdot e^{+ik'an} + a_{k'}^* e^{ik'a} \cdot e^{-ik'an} \right] .$$

Înmulţind parantezele pătrate şi regrupând termenii obţinem relaţia,

$$E_p = \frac{\beta}{2N} \cdot \sum_{k,k'} \sum_{n=1}^{N} \left\{ a_k a_{k'} \left[1 + e^{-i(k+k')a} - e^{-ika} - e^{-ik'a} \right] e^{i(k+k')an} + \right.$$

$$+ a_k a_{k'}^* \left[1 + e^{-i(k-k')a} - e^{ik'a} - e^{ika} \right] e^{i(k-k')an} +$$

$$+ a_k^* a_{k'} \left[1 + e^{i(k-k')a} - e^{-ika} - e^{ik'a} \right] e^{i(k'-k)an} +$$

$$\left. + a_k^* a_{k'}^* \left[1 + e^{i(k+k')a} - e^{ika} - e^{ik'a} \right] e^{-i(k+k')} \right\} \qquad (4.3.8)$$

Ţinând cont de (4.3.6), observăm că prin sumarea după n obţinem un rezultat diferit de zero şi egal cu N numai în acele cazuri când $k' = -k$ sau $k' = +k$. În aceste condiţii toate parantezele pătrate din (4.3.8) vor fi egale cu,

$$2 - e^{-ika} - e^{ika} = 2(1 - \cos ka) = 4 \sin^2 \frac{ka}{2} = \frac{M \omega_k^2}{\beta} .$$

În deducerea acestei expresii s-a ţinut cont şi de relaţia (4.1.11). Prin urmare, energia potenţială va fi dată de relaţia,

$$E_p = \frac{M}{2} \cdot \sum_k \omega_k^2 (2 a_k a_k^* + a_k a_{-k} + a_k^* a_{-k}^*) \quad . \qquad (4.3.9)$$

Energia totală a lanţului de atomi va fi,

$$E = E_c + E_p = 2M \cdot \sum_k \omega_k^2 a_k a_k^* \quad . \qquad (4.3.10)$$

$$E_p = \frac{\beta}{2} \cdot \sum_{n=1}^{N} (u_n - u_{n-1})(u_n - u_{n-1}) =$$

$$= \frac{\beta}{2N} \cdot \sum_{k,k'} \left[a_k e^{ikan} + a_k^* e^{-ikan} - a_k e^{-ika} e^{ikan} - a_k^* e^{ika} e^{-ikan} \right] \cdot$$

$$\cdot \left[a_{k'} e^{ik'an} + a_{k'}^* e^{-ik'an} - a_{k'}^* e^{-ik'a} \cdot e^{+ik'an} + a_{k'}^* e^{ik'a} \cdot e^{-ik'an} \right] .$$

Înmulţind parantezele pătrate şi regrupând termenii obţinem relaţia,

$$E_p = \frac{\beta}{2N} \cdot \sum_{k,k'} \sum_{n=1}^{N} \left\{ a_k a_{k'} \left[1 + e^{-i(k+k')a} - e^{-ika} - e^{-ik'a} \right] e^{i(k+k')an} + \right.$$

$$+ a_k a_{k'}^* \left[1 + e^{-i(k-k')a} - e^{ik'a} - e^{ika} \right] e^{i(k-k')an} +$$

$$+ a_k^* a_{k'} \left[1 + e^{i(k-k')a} - e^{-ika} - e^{ik'a} \right] e^{i(k'-k)an} +$$

$$\left. + a_k^* a_{k'}^* \left[1 + e^{i(k+k')a} - e^{ika} - e^{ik'a} \right] e^{-i(k+k')} \right\} \qquad (4.3.8)$$

Ţinând cont de (4.3.6), observăm că prin sumarea după n obţinem un rezultat diferit de zero şi egal cu N numai în acele cazuri când $k' = -k$ sau $k' = +k$. În aceste condiţii toate parantezele pătrate din (4.3.8) vor fi egale cu,

$$2 - e^{-ika} - e^{ika} = 2(1 - \cos ka) = 4 \sin^2 \frac{ka}{2} = \frac{M \omega_k^2}{\beta} .$$

În deducerea acestei expresii s-a ţinut cont şi de relaţia (4.1.11). Prin umare, energia potenţială va fi dată de relaţia,

$$E_p = \frac{M}{2} \cdot \sum_k \omega_k^2 (2 a_k a_k^* + a_k a_{-k} + a_k^* a_{-k}^*) . \qquad (4.3.9)$$

Energia totală a lanţului de atomi va fi,

$$E = E_c + E_p = 2M \cdot \sum_k \omega_k^2 a_k a_k^* . \qquad (4.3.10)$$

Dacă definim mărimile x_k şi p_k cu ajutorul egalităţilor,

$$x_k = a_k + a_k^* = 2\mathrm{Re}\{a_k\} \ , \ p_k = \frac{M\omega_k}{i}(a_k - a_k^*) = \frac{M\omega_k}{i} 2\mathrm{Im}\{a_k\} \ , \quad (4.3.11)$$

rezultăcă,

$$a_k = \frac{1}{2}\left(x_k + i\frac{P_k}{M\omega_k}\right) \ , \ a_k^* = \frac{1}{2}\left(x_k - i\frac{p_k}{M\omega_k}\right) \ . \quad (4.3.12)$$

Introducând aceste expresii pentru a_k şi a_k^* în relaţia (4.3.9), obţinem,

$$E = \sum_k \left\{ \frac{1}{2M} p_k^2 + \frac{1}{2} M\omega_k^2 x_k^2 \right\} = \sum_k H_k \ , \quad (4.3.13)$$

unde,

$$H_k = \frac{1}{2M} p_k^2 + \frac{1}{2} M\omega_k^2 x_k^2 \ . \quad (4.3.14)$$

Expresia (4.3.13), pentru energia totală a sistemului, reprezintă o sumă de hamiltoniene corespunzătoare unor oscilatori armonici independenţi, de forma (4.3.14). În felul acesta, fiecărui vector de undă k îi corespunde o oscilaţie independentă, adică un mod normal de frecvenţă ω_k. Numărul de moduri normale este deci egal cu N, adică numărul valorilor posibile ale lui k.

Vom arăta, mai departe, că coordonatele normale p_k şi x_k satisfac ecuaţii armonice de mişcare. În acest scop, să scriem ecuaţiile de mişcare, corespunzătoare hamiltonianului (4.3.14),

$$\dot{x}_k = \frac{\partial H_k}{\partial p_k} = \frac{P_k}{M} \ ; \ \dot{p}_k = -\frac{\partial H_k}{\partial x_k} = -M\omega_k^2 x_K \ . \quad (4.3.15)$$

Dacă derivăm încă odată după timp şi folosim ecuaţiile (4.3.15) se obţine,

$$\ddot{x}_k + \omega_k^2 x_k = 0 \ ; \ \ddot{p}_k + \omega_k^2 p_k = 0 \ . \quad (4.3.16)$$

Dacă definim mărimile x_k şi p_k cu ajutorul egalităţilor,

$$x_k = a_k + a_k^* = 2\mathrm{Re}\{a_k\} \ , \ p_k = \frac{M\omega_k}{i}(a_k - a_k^*) = \frac{M\omega_k}{i} 2\mathrm{Im}\{a_k\} \ , \quad (4.3.11)$$

rezultăcă,

$$a_k = \frac{1}{2}\left(x_k + i\frac{P_k}{M\omega_k}\right) \ , \ a_k^* = \frac{1}{2}\left(x_k - i\frac{p_k}{M\omega_k}\right) \ . \quad (4.3.12)$$

Introducând aceste expresii pentru a_k şi a_k^* în relaţia (4.3.9), obţinem,

$$E = \sum_k \left\{ \frac{1}{2M} p_k^2 + \frac{1}{2} M\omega_k^2 x_k^2 \right\} = \sum_k H_k \ , \quad (4.3.13)$$

unde,

$$H_k = \frac{1}{2M} p_k^2 + \frac{1}{2} M\omega_k^2 x_k^2 \ . \quad (4.3.14)$$

Expresia (4.3.13), pentru energia totală a sistemului, reprezintă o sumă de hamiltoniene corespunzătoare unor oscilatori armonici independenţi, de forma (4.3.14). În felul acesta, fiecărui vector de undă k îi corespunde o oscilaţie independentă, adică un mod normal de frecvenţă ω_k. Numărul de moduri normale este deci egal cu N, adică numărul valorilor posibile ale lui k.

Vom arăta, mai departe, că coordonatele normale p_k şi x_k satisfac ecuaţii armonice de mişcare. În acest scop, să scriem ecuaţiile de mişcare, corespunzătoare hamiltonianului (4.3.14),

$$\dot{x}_k = \frac{\partial H_k}{\partial p_k} = \frac{P_k}{M} \ ; \ \dot{p}_k = -\frac{\partial H_k}{\partial x_k} = -M\omega_k^2 x_K \ . \quad (4.3.15)$$

Dacă derivăm încă odată după timp şi folosim ecuaţiile (4.3.15) se obţine,

$$\ddot{x}_k + \omega_k^2 x_k = 0 \ ; \ \ddot{p}_k + \omega_k^2 p_k = 0 \ , \quad (4.3.16)$$

de unde rezultă că x_k şi p_k variază armonic în timp (x_k , $p_k \approx e^{i\omega_k t}$).

Energia totală medie a sistemului de oscilatori (clasici) se poate calcula folosind teorema echipartiţiei energiei, conform căreia energia medie (cinetică+potenţială), pe grad de libertate, este egală cu kT. Pentru N oscilatori avem $E=NkT$ şi deci, căldura specifică a cristalului unidimensional este $C_v = Nk$.

Ţinând cont de faptul că sistemul cristalin este format din particule microscopice, care se supun legilor mecanicii cuantice, o tratare mai riguroasă a acestei probleme se poate face numai cu ajutorul mecanicii cuantice.

Pentru a cuantifica oscilaţiile reţelei cristaline, vom trata coordonatele normale p_k şi x_k ca operatori care satisfac relaţiile de comutare,

$$\begin{cases} [\, x_k \,,\, p_{k'} \,] = i\hbar\, \delta_{kk'} \,, \\ [\, x_k \,,\, x_{k'} \,] = [\, p_k, \, p_{k'} \,] = 0 \ . \end{cases} \tag{4.3.17}$$

Dacă punem $p_k = -\, i\hbar \dfrac{\partial}{\partial x_k}$, atunci hamiltonianul sistemului cuantic se poate scrie sub forma,

$$\hat{H} = \sum_k \left[-\frac{\hbar}{2M} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{M\omega_k^2}{2} x_k^2 \right] = \sum_k \hat{H}_k \tag{4.3.18}$$

Ecuaţia Schrödinger, corespunzătoare sistemului, va fi

$$\hat{H}\,\psi = E\,\psi \ , \tag{4.3.19}$$

unde,

$$\Psi = \prod_k \Psi_k \ \text{şi} \ E = \sum_k E_k \ , \tag{4.3.20}$$

iar ψ_k şi E_k sunt funcţiile de undă şi respectiv, energiile corespunzătoare modului de vibraţie k şi se obţin din rezolvarea ecuaţiei,

$$\hat{H}_k \Psi_k = E_k \Psi_k \ . \tag{4.3.21}$$

Aşa cum se ştie în mecanica cuantică, energia oscilatorului cuantic este dată de relaţia,

$$E_k = \hbar\omega_k\left(N_k + \frac{1}{2}\right) \quad . \tag{4.3.22}$$

unde N_k =0,1,2,..... Din această relaţie observăm că oscilatorii armonici se pot găsi în diferite stări energetice, descrise de N_k, iar starea fundamentală a sistemului corespunde valorilor lui N_k =0. Prin urmare, energia totală a unui astfel de sistem de oscilatori, aflaţi în starea fundamentală, va fi

$$E_o = \sum_k \frac{1}{2} \cdot \hbar\omega_k \quad , \tag{4.3.23}$$

şi se numeşte *energie de zero* a vibraţiilor reţelei.

În termenii mecanicii cuantice, putem asocia fiecărui mod de oscilaţie o particulă cu energia E_k. Această particulă, la care s-a ajuns prin cuantificarea mişcărilor decuplate ale modurilor normale de oscilaţie, se numeşte *fonon* şi reprezintă cuanta câmpului de vibraţie a reţelei cristaline. Aceste particule pot fi puse în evidenţă pe baza unor experienţe de interacţiune a cristalului cu electroni, fotoni, neutroni, etc. Pentru a defini complet fononul, trebuie să-i asociem, pe lânga energie, şi un impuls. Mărimea care joacă rolul de impuls al fononului este $\hbar k$. Din cele prezentate mai sus rezultă că mărimea k este definită până la un vector al reţelei reciproce, $\frac{2\pi}{a} \cdot g$, de unde rezultă că $\hbar k$ nu reprezintă un impuls în sensul obişnuit al cuvântului, ci o mărime care se numeşte *cvasiimpuls*. Acesta este motivul pentru care *fononii sunt cvasiparticule*.

În cazul reţelei lineare complexe atât ramurilor acustice ale oscilaţiilor cât şi celor optice le corespund moduri normale de vibraţie şi respectiv fononi. Astfel, în cazul acestei reţele putem vorbi atât de *fononi acustici* cât şi de *fononi optici*. Într-un astfel de caz, pentru a obţine energia totală a reţelei cristaline, trebuie să ţinem cont de toate ramurile de oscilaţie, adică

$$E = \sum_k \sum_{j=1}^{j=p} \hbar\omega_{kj}\left(N_{kj} + \frac{1}{2}\right), \tag{4.3.24}$$

unde p reprezintă numărul atomilor din celula elementară, iar j este ramura de oscilaţie.

Generalizarea noţiunilor de mai sus pentru cazul tridimensional nu prezintă dificultăţi principiale, doar aparatul matematic este ceva mai complicat. Din aceste motive vom prezenta calitativ principalele rezultate ale teoriei.

4.4. OSCILAŢIILE REŢELEI TRIDIMENSIONALE

O primă observaţie pe care trebuie să o facem încă de la început constă în aceea că datorită existenţei a trei grade de libertate pentru fiecare atom mărimile caracteristice (amplitudunea şi cvasiimpulsul) vor fi vectori. Astfel undele elastice ale reţelei cristaline vor fi caracterizate, în plus, şi prin vectorul de polarizare. Oscilaţiile care se produc în direcţia vectorului de propagare $\vec{k}$ se numesc *oscilaţii longitudinale* (OL), iar cele care sunt perpendiculare pe $\vec{k}$ se numesc *oscilaţii transversale* (OT).

Aşa cum se ştie, oscilaţiile pur longitudunale sau pur transversale nu se pot realiza decât într-un mediu izotrop (gaz, lichid, amorf) sau numai după anumite direcţii de simetrie în cristal. Pentru o direcţie arbitrară în cristal această clasificare nu mai este posibilă, iar vectorii de polarizare pot avea orientări arbitrare faţă de vectorul de propagare.

Dacă cristalul tridimensional conţine p atomi pe celula elementară, atunci vor exista 3p ramuri de oscilaţie din care 3 ramuri acustice şi (3p-3) ramuri optice. Dacă este posibilă clasificarea în oscilaţii transversale şi longitudunale atunci vom avea trei ramuri acustice din care una este *acustică longitudinală* (AL) şi două *acustice transversale* (AT) şi, la fel, pentru fiecare din ramurile optice, una este *optică longitudinală* (OL), iar altele două sunt *optice transversale* (OT). În multe situaţii reale, datorită unor proprietăţi de simetrie cristalină, ramurile transversale degenerează în câte o singură ramură de oscilaţie.

Remarcăm faptul că, la fel ca în cazul unidimensional, vectorul de propagare a undelor elastice $\vec{k}$, este definit numai în prima zonă Brillouin a reţelei reciproce, deoarece valorile $\vec{k}$ şi $\vec{k}' + \vec{g}$, sunt echivalente din punct de vedere fizic, aşa cum reise din forma generală a soluţiei,

$$\vec{u}_n = \vec{u}_o \exp\left[i (\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t) \right]. \qquad (4.4.1)$$

Prin urmare, orice funcţie care depinde de vectorul de undă $\vec{k}$, va fi periodică cu o perioadă egală cu perioada reţelei reciproce. În particular, pentru frecvenţele ciclice putem scrie,

$$\omega (\vec{k} + \vec{g}) = \omega (\vec{k}) \quad . \qquad (4.4.2)$$

Vectorul $\vec{k}$ va lua atâtea valori după fiecare direcţie cristalografică câte celule există pe direcţia respectivă a cristalului. Dacă după direcţiile $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$, există N_1, N_2 şi respectiv N_3, celule, atunci vectorul $\vec{k}$ va lua exact

$N=N_1N_2N_3$ valori, adică tot atâtea valori câte celule există în cristal. Acest lucru se poate demonstra uşor dacă se aplică condiţia de ciclicitate ecuaţiei (4.4.1),

$$\vec{u}_o \exp\left[i(\vec{k}\cdot\vec{R}_{N+1}-\omega t)\right]=\vec{u}_o \exp\left[i(\vec{k}\cdot\vec{R}_1-\omega t)\right] ,$$

unde,

$$\vec{R}_{N+1}=(N_1+1)\vec{a}+(N_2+1)\vec{b}+(N_3+1)\vec{c} ;$$

$$\vec{R}_1=1\cdot\vec{a}+1\cdot\vec{b}+1\cdot\vec{c} ,$$

sau,

$$\exp|\, i\vec{k}\cdot\vec{R}_N|=1 , \qquad (4.4.4)$$

din care se obţine imediat,

$$\exp\left[i\vec{k}\cdot N_1\vec{a}\right]=1 , \quad \exp\left[i\vec{k}\cdot N_2\vec{b}\right]=1 , \quad \exp\left[i\vec{k}\cdot N_3\vec{b}\right]=1 ,$$

sau,

$$k_x=\frac{2\pi}{aN_1}\cdot g_1 , \quad k_y=\frac{2\pi}{bN_2}\cdot g_2 , \quad k_z=\frac{2\pi}{cN_3}\cdot g_3 , \qquad (4.4.5)$$

unde k_x, k_y şi k_z sunt proiecţiile lui $\vec{k}$ pe axele cristalografice, iar g_1, g_2 şi g_3 sunt trei numere întregi, determinate prin inegalităţile,

$$1 \le g_i \le N_i \quad (i=1,2,3) . \qquad (4.4.6)$$

Prin urmare, se observă că există $N=N_1N_2N_3$ valori permise ale lui $\vec{k}$ în prima zonă Brillouin.

Energia totală a unui sistem de oscilatori cuantici, pentru cristalul tridimensional, este dată de expresia,

$$E=\sum_k\sum_{j=1}^{3p}\hbar\omega_{kj}\left(N_{kj}+\frac{1}{2}\right), \qquad (4.4.7)$$

unde

$$E_f=\sum_k\sum_{j=1}^{3p}\hbar\omega_{kj}\cdot N_{kj}. \qquad (4.4.8)$$

reprezintă energia sistemului de fononi (cuante ale oscilaţiilor atomilor în jurul poziţiilor de echilibru), iar

$$E_o = \sum_k \sum_{j=1}^{3p} \frac{1}{2} \cdot \hbar \omega_{kj} \quad , \tag{4.4.9}$$

reprezintă *energia de zero a reţelei*. Ea corespunde stării fundamentale a cristalului, când $N_{kj} = 0$.

Din relaţia (4.4.7) remarcăm faptul că dacă numărul de fononi într-o stare dată variază cu o unitate, atunci energia oscilatorului armonic variază cu cantitatea $\hbar \omega_{kj}$. Astfel, energia $\varepsilon_f = \hbar \omega_{kj}$ reprezintă o *cuantă de energie* a oscilaţiilor cuantificate ale reţelei, adică *energia fononului*.

Atribuind fononului şi impulsul $\vec{p}_f = \hbar \vec{k}_f$, fononul poate fi considerat ca o *cvasiparticulă*.

Cvasiimpulsul este definit cu o precizie până la un vector g al reţelei reciproce, deoarece vectorul $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g}$ nu conduce la stări distincte din punct de vedere fizic faţă de cele definite de vectorul $\vec{k}$. Justificarea în mod riguros a introducerii cvasiimpulsului $\vec{p}_f = \hbar \vec{k}_f$ se poate obţine din analizarea proceselor de interacţiune ale electronilor cu fononii.

Conceptul de fononi este util în descrierea mişcării colective a tuturor atomilor sau ionilor din nodurile reţelei cristaline. Această mişcare colectivă, reprezentată prin oscilaţiile normale, este cuantificată, iar fononii, cărora li se asociază o energie şi un cvasiimpuls, se comportă ca particule doar atâta timp cât există sistemul fizic în care sunt definiţi, adică reţeaua cristalină şi mişcarea colectivă a atomilor sau ionilor. În acest fel este justificată denumirea de *cvsiparticule* a fononilor.

Prezenţa fononilor arată că energia totală a reţelei este mai mare decât energia stării de zero. Astfel, reţeaua se află în starea excitată iar fononii caracterizează excitaţiile elementare ale reţelei. Exprimând o proprietate colectivă a ionilor care interacţionează în corpul solid, fononii pot fi consideraţi a fi cvasiparticule de tipul excitaţiilor elementere colective.

Astfel, prin introducerea conceptului de fonon, în aproximaţia armonică, reţeaua cristalină poate fi descrisă ca un gaz de fononi liberi, care nu interacţionează între ei, căruia i se pot aplica legile statisticii cuantice. Cum într-o stare dată $\vec{k}_j$ se poate afla un număr arbitrar $N_{kj} = 1, 2, \ldots$ de fononi, aceştia satisfac statistica Bose-Einstein. În aceste condiţii trebuie să avem în vedere că potenţialul chimic al gazului fononic

este egal cu zero. Într-adevăr, deoarece numărul total N_f de fononi din sistem nu este constant, atunci el se determină, în starea de echlibru termodinamic, din condiţia de minim a energiei libere, adică,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = 0 \quad ,$$

dar cum $(\partial F/\partial n)_{T,V}$ defineşte tocmai potenţialul chimic (n reprezintă numărul de particule din sistem) rezultă că acesta este egal cu zero. Prin urmare, în statistica Bose-Einstein, numărul mediu de fononi, care se află în starea $\vec{k}$, este dat de formula lui Planck,

$$\overline{N}_k = \left[\exp\left(\frac{\hbar\,\omega\,(\vec{k})}{kT}\right) - 1\right]^{-1} . \qquad (4.4.10)$$

Rezumând cele arătate mai sus rezultă că exista două modalităţi echivalente pentru a descrie micile oscilaţii ale atomilor reţelei cristaline:

- metoda oscilatorilor armonici care sunt caracterizaţi prin vectorul de undă $\vec{k}_j$ din ramura de oscilaţie *j*;
- metoda corpusculară, unde oscilaţiile atomilor din nodurile reţelei sunt tratate ca un gaz ideal de fononi liberi, a căror energie este legată de frecvenţele oscilaţiilor normale prin relaţia lui de Broglie. Starea fononului este descrisă prin vectorul de undă $\vec{k}$ şi numărul *j*.

Energia reţelei excitate (fără energia de zero) este dată de:

a) suma energiilor oscilatorilor armonici sau de,

b) energia gazului de fononi, iar creşterea (sau micşorarea) energiei reţelei poate fi determinată de: *1)* trecerea unuia sau a mai mulţi oscilatori armonici într-o stare cu un număr mai mare (sau mai mic); *2)* generarea (sau anihilarea) unuia sau a mai mulţi fononi.

Care sunt asemănările şi deosebirile dintre fononi şi fotoni? Referitor la asemănări remarcăm:

a) Câmpul electromagnetic dintr-o cavitate poate fi descris fie ca un sistem de oscilatori independenţi cuantificaţi, fie ca un gaz de particule identice, care sunt fotonii. La fel, câmpul sonor cuantificat al reţelei cristaline finite poate fi analizat, în aproximaţia armonică, ca un gaz de cvasiparticule libere, fononii, care au energie şi cvasiimpuls.

b) Atât câmpul electromagnetic liber cât şi câmpul sonor din cristal pot fi descrise ca un vector de câmp care satisface o ecuaţie a undelor, lineară şi de ordinul al doilea în coordonatele spaţiu-timp.

c) Relaţia de dipersie care descrie dependenţa frecvenţei de vectorul de undă, în ambele cazuri, are aceeaşi formă dar cu viteze diferite.

d) Atât fotonii cât şi fononii sunt distribuiţi pe stările energetice posibile după legea lui Planck, valabilă pentru bozoni (bozonii sunt microparticule a căror spin este egal cu zero sau cu un număr întreg).

Totuşi între cele două tipuri de microparticule există şi deosebiri:

a) În cazul câmpului sonor avem de-a face cu oscilaţii mici ale unui sistem de particule şi în acest sens cuantificarea este o consecinţă firească. Introducerea fotonilor, în schimb, necesită un postulat în mecanica cuantică şi anume cuantificarea câmpului electromegnetic.

b) Fononii sunt cvasiparticule şi au anumite proprietăţi numai datorită existenţei unui sistem de atomi sau ioni care execută oscilaţii mici în timp ce fotonii pot exista şi se pot propaga în afara unui anumit mediu.

c) Fononii sunt excitaţii elementare colective ale sistemelor de mai multe corpuri şi deci nu au proprietăţi invariant-relativiste ca în cazul fotonilor.

4.5. DENSITATEA MODURILOR DE OSCILAŢIE

În situaţii reale noi avem cristale cu dimensiuni finite şi pentru a analiza diferite proprietăţi termice ale solidelor ar fi necesară introducerea unor condiţii la limită la suprafaţa cristalului. Ţinând însă cont de numărul mare de atomi din cristal cât şi de faptul că între atomii vecini interacţiunile sunt puternice putem neglija, într-o primă aproximaţie, contribuţia atomilor superficiali la fenomenele fizice din interiorul cristalului.Tocmai acest fapt permite înlocuirea condiţiilor la limită de la suprafaţa cristalului prin aşa-numitele condiţii de ciclitate. În scopul de a stabili condiţiile de ciclicitate să considerăm un cristal finit, de forma unui paralelipiped drept, cu muchiile $L_1 = aN_1$, $L_2 = bN_2$, $L_3 = cN_3$ şi volumul $V = L_1\ L_2\ L_3$, ale cărui muchii sunt paralele cu muchiile celulei elementare, determinate de vectorii fundamentali $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$.Vom presupune, în continuare, că avem o reţea cristalină simplă şi fie $N = N_1\ N_2\ N_3$ numărul finit al atomilor din cristal. Generalizarea pentru cazul unei reţele complexe, cu o bază formată din mai mulţi atomi, se poate face uşor. Ne putem imagina cristalul infinit ca fiind o succesiune spaţială, pe cele trei direcţii fundamentale, a acestui paralelipiped fundamental. Datorită identităţii paralelipipedelor constituente, proprietăţile fizice ale cristalului infinit se repetă

când trecem de la un punct caracterizat de coordonata R_i la un punct, caracterizat de coordonata $R'_i = R_i + L_i$ (i=1,2,3). În acest caz sunt satisfăcute relaţiile,

$$k_x = \frac{2\pi}{aN_1} \cdot g_1 \ , \ k_y = \frac{2\pi}{bN_2} \cdot g_2 \ , \ k_z = \frac{2\pi}{cN_3} \cdot g_3 \ , \qquad (4.5.1)$$

unde g_i (i=1,2,3) sunt numere întregi. Relaţiile (4.5.1) exprimă aşa-numitele condiţii de ciclicitate (sau condiţiile Born-Karmann). Ele înlocuiesc condiţiile la limită în sensul obişnuit şi exprimă faptul că în reţeaua cristalină componentele vectorului de undă au un şir discret de valori. Ţinând cont de (4.4.6) şi alegând o origine simetrică, rezultă că valorile permise ale numerelor g sunt limitate de inegalităţile,

$$-\frac{N_i}{2} \le g_i < \frac{N_i}{2} \quad (i = 1,2,3), \qquad (4.5.2)$$

adică fiecare din componentele k_x , k_y , k_z au respectiv, câte N_1 , N_2 şi N_3 valori. Cum numărul de atomi din cristal este $N = N_1 N_2 N_3$, rezultă că vectorul $\vec{k}$ are N valori discrete, adică tot atâtea valori câte celule elementare, de volum $\Omega_c = (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}$, are reţeaua cristalină. Ţinând cont de faptul că numerele g au valori întregi, o variaţie elementară Δk_x a lui k_x va fi egală cu $2\pi/aN_1$, deoarece $\Delta g_1 = 1$. Astfel, ţinând cont de relaţiile (4.5.1), volumul elementar ΔV_k, care revine unui singur vector de undă din spaţiul $\vec{k}$, va fi dat de,

$$\Delta V_k = \Delta k_x \cdot \Delta k_y \cdot \Delta k_z = \frac{(2\pi)^3}{V} \ , \qquad (4.5.3)$$

unde V este volumul cristalului. Mai departe, să considerăm în spaţiul $\vec{k}$ suprafeţele $\omega(\vec{k}) = const.$ şi $\omega(\vec{k}) + d\omega(\vec{k}) = const.$. Volumul limitat de aceste suprafeţe va fi dat de relaţia,

$$d\tau_k = \int_{\omega = const.} dS_\omega \cdot dk_\perp \qquad (4.5.4)$$

În această relaţie $dk_\perp$ este distanţa dintre suprafaţa $\omega(\vec{k}) = const.$ şi suprafaţa $\omega(\vec{k}) + d\omega(\vec{k}) = const.$ Valoarea lui $dk_\perp$ poate varia de la un punct la altul al suprafeţei $\omega(\vec{k}) + d\omega(\vec{k}) = const.$ iar mărimea,

$$d\omega = \left| \nabla_k \omega \right| dk_\perp \ .$$

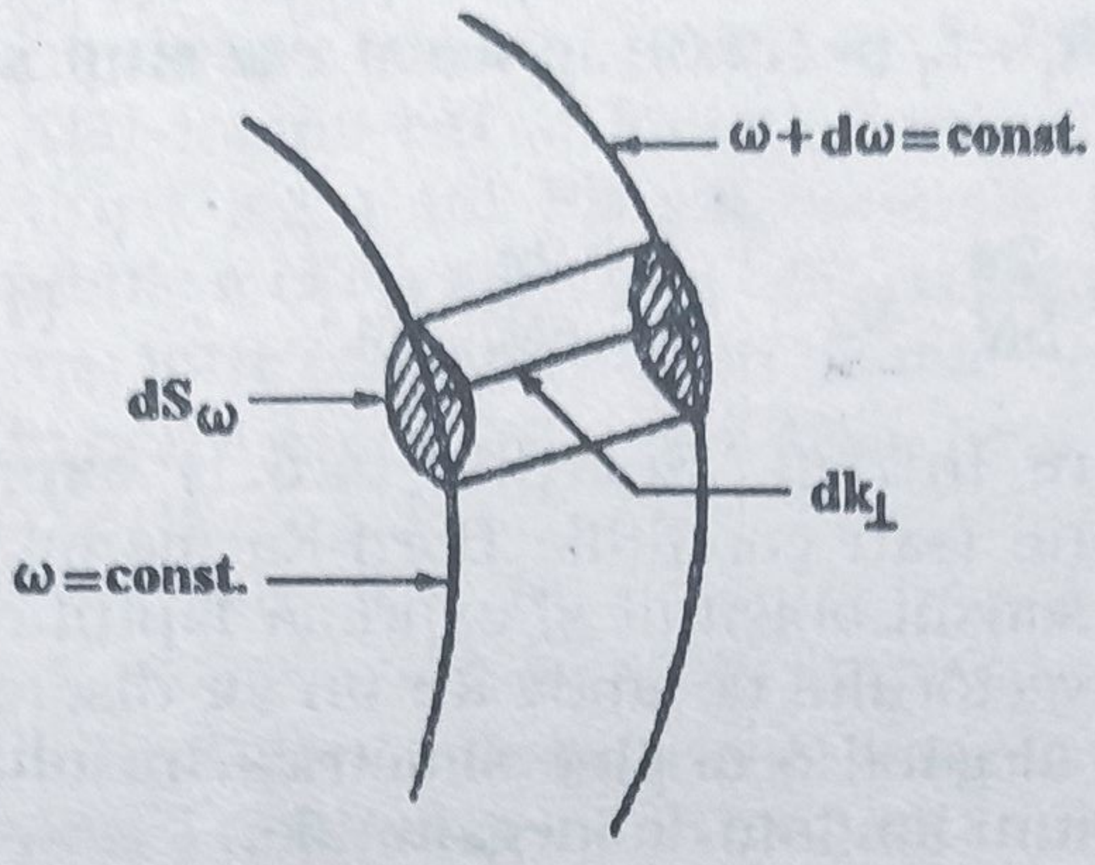


Fig.4.7. Mărimea $dk_\perp$ reprezintă distanţa dintre două suprafeţe de frecvenţă constantă în spaţiul k. Una din suprafeţe este ω=const., iar cealaltă este $\omega + d\omega = const$ Elementul de arie de pe o suprafaţă de frecvenţă constantă este dS_ω , iar volumul cuprins între două suprafeţe de frecvenţă constantă (ω şi $\omega + d\omega$) este egal cu $\int dS_\omega\, dk_\perp$, unde integrarea se face pe suprafaţa ω=const.

reprezintă diferenţa în frecvenţa dintre cele două suprafeţe unite prin $dk_\perp$ (fig.4.7). Astfel, introducând elementul de volum,

$$dS_\omega\, dk_\perp = dS_\omega \cdot \frac{d\omega}{\left|\nabla_k \omega\right|} ,$$

în relaţia (4.5.4), obţinem,

$$d\tau_k = \int_{\omega=const.} \frac{dS_\omega}{\left|\nabla_k \omega\right|} \cdot d\omega \ . \qquad (4.5.5)$$

Ştiind că volumul elementar care revine unui singur vector de undă (unei singure oscilaţii) este dat de (4.5.3), rezultă că numărul de oscilaţii dZ, cuprinse între ω şi $\omega + d\omega$ va fi,

$$dZ = \frac{d\tau_k}{dV_k} = \left[\frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \int_{\omega=const} \frac{dS_\omega}{\left|\nabla_k \omega\right|} \right] \cdot d\omega \ . \qquad (4.5.6)$$

Mărimea,

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \int_{\omega=const.} \frac{dS_\omega}{\left|\nabla_k \omega\right|} , \qquad (4.5.7)$$

se numeşte *densitatea modurilor de oscilaţie* şi reprezintă numărul oscilaţiilor care revin intervalului unitar de frecvenţă.

Pentru determinarea funcţiei de distribuţie a oscilaţiilor $g(\omega)$ este necesar să cunoaştem pentru toate ramurile de oscilaţie dependenţa frec-

venţei de vectorul de undă, care, în general, este necunoscută. Din aceste motive, problema se poate rezolva numai prin metode numerice aproximative.

Densitatea modurilor de oscilaţie se poate determina şi analitic, dar într-un caz simplu, când reţeaua cristalină este aproximată printr-un mediu continuu şi izotrop (aproximaţia Debye, 1912). Evident, o astfel de aproximaţie este adevarată atâta timp cât lungimea de undă a oscilaţiilor este mult mai mare decât constanta reţelei cristaline astfel încât să nu se manifeste structura discretă a cristalului. Aşa cum vom vedea în continuare, aproximaţia mediului continuu prezintă caracteristici diferite pentru oscilaţiile acustice şi optice cu lungimi de undă mari.

În cazul oscilaţiilor acustice cu lungimi de undă mari aproximaţia mediului continuu permite utilizarea teoriei elasticităţii. Astfel, ecuaţia de mişcare a mediului continuu, izotrop şi elastic se poate scrie sub forma,

$$\rho \cdot \frac{\partial \vec{u}}{\partial t^2} = (M_1 + \Lambda)\,\nabla\,(div\,\vec{u}) + M_1\,\nabla^2\,\vec{u}\ , \qquad (4.5.8)$$

unde $\vec{u}(\vec{r}, t)$ este vectorul de deplasare a mediului în punctul $\vec{r}$ şi la momentul t, M_1 şi Λ sunt coeficienţii lui Laue, iar ρ este densitatea de masă. Din teoria elasticităţii se ştie că $\theta = div\,\vec{u}$ reprezintă variaţia relativă a volumului $\Delta V/V$ în punctul $\vec{r}$, iar $\vec{\varphi} = \frac{1}{2}\,rot\,\vec{u}$ este vectorul de rotire a elementului de volum din $\vec{r}$. Aplicând operaţia de divergenţă ambilor termeni din (4.5.8), rezultă ecuaţia,

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} = v_l^2\,\nabla^2\theta\ , \qquad (4.5.9)$$

unde,

$$v_l = \sqrt{(M_1 + \Lambda)/\rho}\ ,$$

este viteza undelor longitudinale (de compresie). În obţinerea relaţiei (4.5.9) s-a ţinut cont de relaţiile,

$$div\,\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = \frac{\partial^2}{\partial t^2}\,(div\,\vec{u})\ ;\ div(grad) \equiv \nabla^2\ ;\ div(\nabla^2\,\vec{u}) = \nabla^2\,(div\,\vec{u})\ .$$

În mod similar, aplicând operaţia rotor ambilor termeni din (4.5.8), se obţine ecuaţia undelor pentru unghiul de răsucire φ,

$$\frac{\partial^2 \vec{\varphi}}{\partial t^2} = v_t^2 \cdot \nabla^2\,\vec{\varphi}\ , \qquad (4.5.10)$$

unde $v_l = \sqrt{M_1/\rho}$ este viteza de propagare a undelor de răsucire. În deducerea relaţiei (4.5.10) s-a utilizat faptul că rotgrad ≡ 0. Să arătăm în continuare că undele de compresie sunt longitudinale, iar cele de răsucire sunt transversale. În acest scop să considerăm o undă plană, care se propagă pe direcţia axei X,

$$\vec{u} = \vec{A} \cdot \sin 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) , \qquad (4.5.11)$$

unde $\vec{A}$ este amplitudinea, ν este frecvenţa, iar λ este lungimea de undă. Din (4.5.11) rezultă imediat că,

$$\theta = div\, \vec{u} = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = - A_x \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \cdot \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) , \qquad (4.5.12)$$

şi,

$$\vec{\varphi} = \frac{1}{2} \cdot rot\, \vec{u} = - A_y \hat{y} \cdot \left(\frac{\pi}{\lambda} \right) \cdot \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) + A_z \hat{z} \cdot \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) , \qquad (4.5.13)$$

unde $\hat{y}$ şi $\hat{z}$ sunt versorii axelor Y şi respectiv, Z. Din relaţiile (4.5.12) şi (4.5.13) se poate observa imediat că undele de compresie θ sunt longitudinale ($A_y = A_z = 0$), iar undele de răsucire, sunt transversale ($A_x = 0$) şi au două componente (una φ_y, pe direcţia axei Y şi alta φ_z, pe direcţia axei Z). Undele longitudinale θ şi undele transversale φ_y şi φ_z corespund celor trei ramuri ale oscilaţiilor acustice. Mărimile v_l şi v_t reprezintă viteza longitudinală şi respectiv, viteza transversală de propagare a sunetului. În cazul analizat de noi să determinăm funcţia de distribuţie a frecvenţelor $g(\omega)$, care exprimă numărul oscilaţiilor din intervalul unitar al frecvenţelor ω.

Ecuaţia undelor pentru θ (4.5.9) este similară cu ecuaţia undelor pentru componentele vectorului de răsucire şi deci este suficient să analizăm numai ecuaţia (4.5.9). Să presupunem că undele θ se propagă într-un paralelipiped cu laturile $L_1 = aN_1$, $L_2 = bN_2$ şi $L_3 = cN_3$, orientate pe direcţiile axelor de coordonate X, Y, şi Z. Condiţiile la limită le alegem sub forma: θ = 0 pe toate feţele paralelipipedului $x=y=z=0$ şi $x = aN_1$, $y = bN_2$, $z = cN_3$. Alegerea condiţiilor la limită nu este esenţială dacă lungimea de undă a oscilaţiilor este mult mai mică decât L_i (i=1,2,3). Căutăm soluţia ecuaţiei (4.5.9) sub forma,

$$0 = A \cdot \sin \omega t \cdot \sin k_x x \cdot \sin k_y y \cdot \sin k_z z \qquad (4.5.14)$$

unde A este amplitudinea, ω este frecvenţa ciclică, iar k_x , k_y, şi k_z sunt, deocamdată, nişte constante. Introducând (4.5.14) în (4.5.9) şi simplificând cu 0, se obţine imediat,

$$\omega = v_l \cdot \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} \quad . \qquad (4.5.15)$$

Astfel, expresia (4.5.14) satisface ecuaţia (4.5.9) dacă frecvenţa ω este legată de constantele k_x , k_y, şi k_z prin relaţia (4.5.15). Pentru a satisface condiţiile la limită de mai sus este necesar să considerăm,

$$k_x a N_1 = 2\pi g_1 \;\; ; \;\; k_y a N_2 = 2\pi g_2 \;\; ; \;\; k_z a N_3 = 2\pi g_3 \quad , \qquad (4.5.16)$$

unde g_i (i=1,2,3) sunt numere întregi sau egale cu zero.

Comparând relaţiile (4.5.16) cu (4.5.1) observăm că mărimile k_x , k_y, şi k_z sunt tocmai componentele vectorului $\vec{k}$ din spaţiul vectorilor de undă. Prin urmare, relaţia (4.5.15) se poate scrie sub forma,

$$\omega = v_l \cdot k \quad , \qquad (4.5.17)$$

care reprezintă legea de dispersie în aproximaţia Debye. Astfel, suprafaţa cu $\omega = const.$, în spaţiul vectorilor de undă, va fi o sferă cu raza $k \equiv \omega / v_l$ şi suprafaţa,

$$S_\omega = 4\pi k^2 \equiv \frac{4\pi\omega^2}{v_l^2} \quad .$$

Cum $\left|\nabla_k \omega\right| = v_l$ din relaţia (4.5.7) rezultă imediat,

$$g_l(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{S_\omega}{v_l} = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{\omega^2}{v_l^3} \quad . \qquad (4.5.18)$$

Pentru fiecare din componentele φ_y şi φ_z ale vectorului $\vec{\varphi}$, care satisfac ecuaţia undelor (4.5.10), se obţine o lege de dispersie de forma $\omega = v_t \cdot k$, iar numărul de oscilaţii transversale, în intervalul de frevenţe de la ω la $\omega + d\omega$, va fi,

$$g_t(\omega)\, d\omega = 2 \cdot \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{\omega^2}{v_t^3} \cdot d\omega \quad , \qquad (4.5.19)$$

unde factorul 2 ţine cont de faptul că undă transversală are două componente. Funcţia globală de distribuţie a frecvenţelor va fi dată de expresia,

$$g(\omega) = g_l(\omega) + g_t(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 v_o^3} \cdot \omega^2 \ , \qquad (4.5.20)$$

unde viteza v_o este definită prin relaţia,

$$\frac{1}{v_o^3} = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \ . \qquad (4.5.21)$$

Din relaţia (4.5.20) rezultă faptul că, în aproximaţia mediului continuu şi izotrop, funcţia de distribuţie a oscilaţiilor acustice este proporţională cu ω^2.

4.6. CĂLDURA SPECIFICĂ LA VOLUM CONSTANT ŞI LA PRESIUNE CONSTANTĂ.

Prima lege a termodinamicii (în esenţă o lege de conservare a energiei) spune că o creştere dU a energiei unui sistem este egală cu cantitatea de caldură δQ absorbită de sistem din care se scade lucrul mecanic δW efectuat de sistem, adică

$$dU = \delta Q - \delta W \ , \qquad (4.6.1)$$

unde dU este o diferenţiala exactă. Asta înseamnă că există o mărime U, care este o funcţie de stare a sistemului şi că diferenţa dintre două valori ale lui U este independentă de "traiectorie", adică de modul cum trece dint-o stare în alta. Asta înseamnă că U reprezintă o integrală a diferenţialei dU. Pe de altă parte, cantitatea de căldură absorbită de sistem, cât şi lucrul mecanic efectuat depind de "traiectoria" sistemului când trece de la o stare la alta. Dacă energia sistemului poate fi descrisă prin variabilele termodinamice (presiune, temperatură şi volum), atunci pentru un proces infinitezimal cvasistatic reversibil, lucrul mecanic efectuat de sistem este PdV, iar căldura absorbită de sistem este TdS (unde dS este variaţia de entropie).

Capacitatea calorică a unui astfel de sistem este definită ca fiind cantitatea de căldură absorbită de sistem pentru a-şi modifica temperatura cu un grad. Pentru un proces infinitezimal reversibil, la volum constant, capacitatea calorică este $C_v = (dQ/dT)_v$ sau $C_v = (\partial U/\partial T)_v$. La presiune constantă avem $C_p = (dQ/dT)_p$ şi din (4.6.1) rezultă,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad . \tag{4.6.2}$$

Din aceste relaţii se poate observa imediat că,

$$C_p - C_v = - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad . \tag{4.6.3}$$

Această relaţie se poate exprima uşor în funcţie de mărimi care se pot determina experimental.

Ţinând cont de definiţia coeficientului de compresibilitate la temperatură constantă şi de definiţia coeficientului de dilatare termică la presiune constantă,

$$\chi = - \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{şi respectiv,} \quad \beta = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad ,$$

din (4.6.3), rezultă imediat,

$$C_p - C_v = \frac{\beta^2}{\chi} \cdot TV \quad . \tag{4.6.4}$$

În figura 4.8 este ilustrată dependenţa de temperatură a căldurilor specifice C_p şi C_v în cazul Cu. Din această figură remarcăm faptul că mai jos de 200°K cele două mărimi nu diferă practic între ele în timp ce, la temperaturi mai ridicate, diferenţa dintre C_p şi C_v creşte proporţional cu temperatura până la 1400°K. Cum coeficientul de compresibilitate este întotdeauna pozitiv, din (4.6.4) rezultă că $C_p \geq C_v$. Această inegalitate este uşor de explicat dacă ţinem cont de faptul că pe măsură ce temperatura unui sistem creşte atunci, la presiune constantă, o parte din căldura absorbită este utilizată pentru creşterea energiei interne, iar altă parte este utilizată pentru a efectua un lucru mecanic de dilatare a sistemului la presiune externă constantă. Dacă însă temperatura sistemului este creşcută în condiţii de volum constant, atunci va fi necesară numai o anumită cantitate de căldură pentru a creşte energia internă a sistemului.

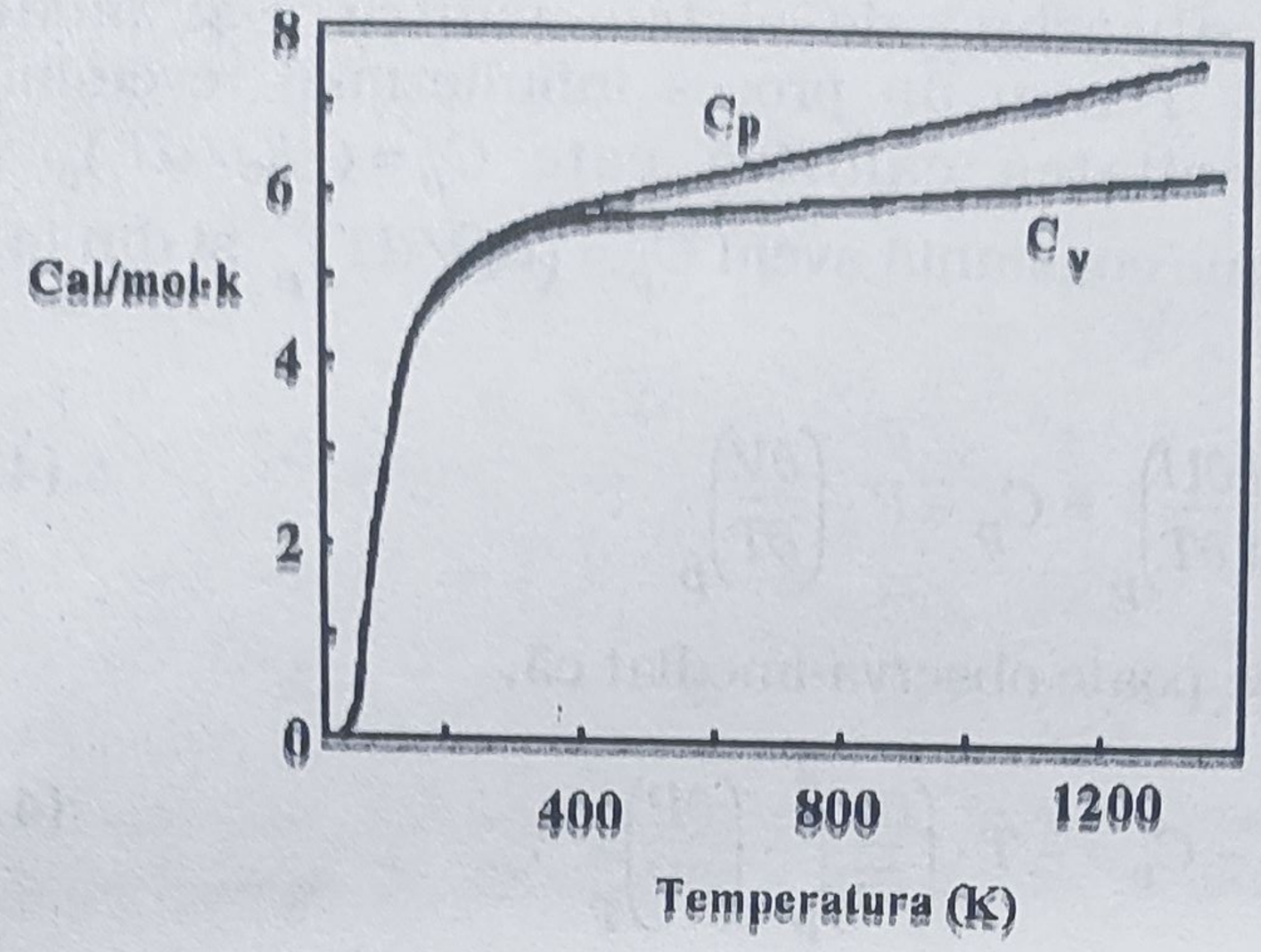


Fig.4.8. Variaţia cu temperatura a căldurilor specifice C_p şi C_v în cazul Cu.

Relaţia (4.6.4) este utilă deoarece măsurătorile experimentale de căldură specifică pentru solide se fac, de regulă, la presiune constantă, obţinându-se C_p. Pe de altă parte în teorie se calculează C_v, deoarece sunt utilizate distanţele interatomice care se presupun a fi constante. Cu ajutorul relaţiei (4.6.4) noi putem exprima uşor mărimea C_v în funcţie de mărimi care se pot măsura experimental.

Una din aplicaţiile cele mai interesante ale teoriei oscilaţiilor reţelei cristaline o constituie tocmai teoria căldurii specifice a reţelei cristaline.

În aproximaţia clasică, când mişcarea atomilor din nodurile reţelei cristaline este descrisă de legile mecanicii Newtoniene, teoria căldurii specifice a cristalelor este foarte simplă.

Aşa cum a arătat Boltzmann, pentru sistemele, care se află la echilibru statistic, energia cinetică medie, care revine unui singur grad de libertate, este dată de,

$$\overline{E}_c = \frac{1}{2} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T = \frac{1}{2} kT \ , \qquad (4.6.5)$$

unde R este constanta gazelor ideale, N_A este numărul lui Avogadro, iar k este constanta Boltzmann ($k = R/N_A$). Se poate uşor arăta că, în cazul unui oscilator linear armonic, energia potenţială, medie $\overline{E}_p$ este egală cu energia cinetică medie $\overline{E}_c$ şi deci, energia totală a oscilatorului va fi,

$$\overline{E} = \overline{E}_c + \overline{E}_p = 2\overline{E}_c \ . \qquad (4.6.6)$$

Într-un cristal format dintr-un singur fel de atomi şi cu masa de un mol energia lui internă, la echilibru termodinamic, va fi egală cu energia a $3N_A$ oscilaţii normale, adică

$$E = 3N_A\,\bar{E} = 3N_A \cdot 2\bar{E}_c = 3N_A \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T = 3RT \quad , \tag{4.6.7}$$

Căldura specifică molară a unui astfel de cristal va fi,

$$C_\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\mu = 3R = 5{,}96\ cal/mol \cdot K \quad , \tag{4.6.8}$$

adică nu depinde de temperatură şi este aproximativ egală cu 6 $cal/mol \cdot K$ (legea Dulong şi Petit, 1819).

Simplitatea teoriei clasice pentru căldura specifică a cristalelor este legată de două aspecte: *(1)* de reprezentarea mişcării atomilor din cristal (în aproximaţia armonică) sub formă de oscilaţii normale şi *(2)* de generalitatea legii echipartiţiei energiei după gradele de libertate. Relaţia (4.6.8) este confirmată destul de bine de rezultatele experimentale, în particular şi la metale unde, pentru moment, s-ar părea că nu ar trebui să fie satisfacută. Într-adevăr, în metale numărul electronilor liberi este de ordinul numărului atomilor din unitatea de volum. Fiecare electron liber are, din punctul de vedere al teoriei clasice, o energie cinetică egală cu $\frac{3}{2}\,kT$, care va aduce la caldura specifică o contribuţie suplimentară,

$$\frac{\partial}{\partial T} \cdot \left(N_A \cdot \frac{3}{2}\,kT\right) = \frac{3}{2}\,R \quad , \tag{4.6.9}$$

ceea ce ar însemna că $C_\mu = 3R + \frac{3}{2}\,R = \frac{9}{2}\,R$. Aceasta este una dintre contradicţiile fundamentale ale teoriei clasice a metalelor şi care va fi analizată special.

Rezultatele experimentale au arătat că legea lui Dulong şi Petit, pentru căldura specifică a cristalelor, este adevarată numai pentru temperaturi relativ înalte şi că pentru $T \dashrightarrow 0$ rezultă $C_\mu \dashrightarrow 0$. O explicaţie consistentă a acestui fapt a fost dată numai în cadrul mecanicii cuantice (Einstein, 1907), prin modelul elaborat de Einstein şi îmbunătăţit apoi de Debye.

4.7. TEORIA CUANTICĂ A CĂLDURII SPECIFICE ÎN REŢELELE CRISTALINE

Inconsistenţa legii lui Dulong şi Petit cu rezultatele experimentale la temperaturi coborâte se poate explica prin aceea că odată cu coborârea temperaturii scade şi viteza medie termică a atomilor din nodurile reţelei cristaline şi corespunzător, va creşte lungimea de undă de Broglie. Din mecanica cuantică se cunoaşte faptul că dacă lungimea de undă asociată unei particule devine comparabilă sau depaşeşte dimensiunile lineare ale spaţiului în care se mişcă particula atunci, pentru a descrie comportarea particulelor, nu se mai pot utiliza legile mecanicii clasice.

În anul 1907 Einstein a avut ideea de a aplica mecanica cuantică pentru a explica natura căldurii specifice în solide. În acest scop el consideră un model de solid în care atomii oscilează în jurul pozitiilor de echilibru la fel ca nişte oscilatori armonici dar în loc de a considera expresia din mecanica clasică pentru energia oscilatorului,

$$E = \frac{p^2}{2M} + \frac{M\omega^2 x^2}{2} \quad , \tag{4.7.1}$$

el presupune că energia acestor oscilatori este cuantificată, conform legii lui Planck,

$$E_N = N \cdot \hbar\omega \quad , \tag{4.7.2}$$

unde N poate lua toate valorile întregi de la 0 la ∞. Astfel, dacă se ţine cont de energia de zero atunci, analizând oscilaţiile normale ale reţelei din punct de vedere cuantic, va trebui să le asociem energia,

$$E_N = \hbar\omega\left(N + \frac{1}{2}\right) \quad . \tag{4.7.3}$$

Probabilitatea ca la echilibru statistic, oscilatorul să se afle în starea cuantică N, cu energia E_N, conform statisticii lui Boltzmann, va fi dată de,

$$w_N = C \cdot \exp\left(-\frac{E_N}{kT}\right) \quad , \tag{4.7.4}$$

unde constanta C se determină din condiţia de normare,

$$\sum_N w_N = C \cdot \sum_N \exp\left(-\frac{E_N}{kT}\right) = 1 \quad ,$$

şi deci va fi,

$$C = \left[\sum_N \exp\left(- \frac{E_N}{kT} \right) \right]^{-1} \quad . \tag{4.7.5}$$

Energia medie a oscilatorului va fi egală cu suma produselor dintre energiile E_N şi probabilităţile corespunzătoare w_N, adică ,

$$\bar{E} = \sum_{N=0}^{\infty} E_N \cdot w_N = C \cdot \sum_{N=0}^{\infty} E_N \cdot \exp\left(- \frac{E_N}{kT} \right) = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} E_N \cdot \exp\left(- \frac{E_N}{kT} \right)}{\sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(- \frac{E_N}{kT} \right)} \quad . \tag{4.7.6}$$

Pentru a calcula sumele din (4.7.6) vom face notaţia,

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(- \frac{E_N}{kT} \right) \quad , \tag{4.7.7}$$

şi astfel, putem scrie,

$$\bar{E} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} E_N \cdot \exp\left(- \frac{E_N}{kT} \right)}{\sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(- \frac{E_N}{kT} \right)} = - \frac{d(\ln Z}{d\left(\frac{1}{kT} \right)} \quad . \tag{4.7.8}$$

Pe de altă parte, dacă utilizăm relaţia (4.7.3) şi facem notaţia

$$x = \frac{\hbar \omega}{kT} \quad , \tag{4.7.9}$$

atunci obţinem,

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(- \frac{E_N}{kT} \right) = \exp\left(- \frac{x}{2} \right) \cdot \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(-x\, N \right) =$$

$$= \exp\left(-\frac{x}{2}\right) \cdot \left[\, 1 + e^{-x} + e^{-2x} + \ldots \,\right] = \frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1-x} = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}, \qquad (4.7.10)$$

conform relaţiei care exprimă suma unei progresii geometrice infinite cu termenii descrescători. Dacă introducem (4.7.10) în (4.7.8), obţinem imediat,

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}, \qquad (4.7.11)$$

unde termenul, care nu depinde de temperatură, se numeşte *energie de zero a oscilatorului*. Formula (4.7.11) (mai precis al doilea termen din membrul drept) se poate obţine dacă analizăm oscilaţiile normale ale reţelei cristaline ca nişte cvasiparticule, care se numesc *fononi*. Dintr-un anumit punct de vedere fononii nu se comportă ca un gaz de particule obişnuite. În primul rând în urma interacţiunilor fonon-electron sau fonon-fonon pot să dispară sau să apară fononi noi. În al doilea rând, numărul mediu de fononi (concentraţia lor) depinde de temperatură. Pentru un gaz obişnuit de particule (atomi, molecule, electroni) variabilele V, T şi N (numărul particulelor) sunt mărimi independente. În cazul fononilor, numărul lor N, pentru V şi T daţi, se determină din condiţia de echilibru, adică din minimul energiei libere F(T,V,N), cu alte cuvinte din condiţia,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \zeta = 0 \quad ,$$

unde ζ, conform definiţiei, reprezintă potenţialul chimic. Numărul mediu de fononi $\bar{N}$, care se află într-o celulă a spaţiului fazelor ($1 cm^3 \cdot h^3$) şi au energia $\hbar\omega$ şi potenţialul chimic $\zeta = 0$, este dat de expresia,

$$\bar{N} = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right]^{-1} . \qquad (4.7.12)$$

Evident, energia medie va fi $E = \hbar\omega \cdot \bar{N}$, ceea ce coincide cu al doilea termen din (4.7.11). Din acest raţionament rezultă că fononii sunt excitaţii elementare ale cristalului, care au o energie mai mare decât energia corespunzătoare nivelului de zero al energiei.

$$E_0 = \sum_j \sum_k \frac{1}{2} \cdot \hbar\omega_j(\vec{k}) \quad .$$

Cu electronii de conducţie vor interacţiona numai excitaţiile elementare a căror energie este mai mare decât energia de zero, adică oscilaţiile de zero rămân neschimbate, formând aşa-numitul fond (vid) de fononi ai cristalului.

Utilizând relaţia (4.7.11), se poate scrie expresia pentru energia internă a reţelei cristaline, la echilibru termodinamic, sub forma,

$$U = E_0 + \sum_{j=1}^{3} \sum_k \frac{\hbar\omega_{kj}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{kj}}{kT}\right) - 1} + \sum_{j=4}^{3p} \sum_k \frac{\hbar\omega_{kj}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{kj}}{kT}\right) - 1} \quad , \qquad (4.7.13)$$

unde,

$$E_0 = \sum_j \sum_k \frac{1}{2} \cdot \hbar\omega_{k,j}$$

nu depinde de T şi reprezintă energia de zero. Prin suma de la $j = 1$ la $j = 3$ din (4.7.13) s-a scos în evidenţă energia care corespunde celor trei ramuri acustice ale oscilaţiilor.

4.7.1. MODELUL LUI EINSTEIN

Pentru simplitate, Einstein a presupus că toţi atomii din reţeaua cristalină oscilează independent şi cu aceeaşi frecvenţă,

$$\omega_E = const.$$

Evident, un astfel de sistem va avea 3pN grade de libertate şi în mod corespunzător, vom avea acelaşi număr de oscilatori armonici independenţi, fiecare având frecvenţa ω_E. Cu ajutorul relaţiei,

$$\hbar\omega_E = kT_E \quad , \qquad (4.7.14)$$

se introduce un nou parametru al modelului, T_E, care se numeşte *temperatură Einstein*. În aceste condiţii particulare, expresia (4.7.13), pentru energia internă a unui mol dintr-un cristal se poate exprima astfel,

$$U = E_o + 3\,p\,N_A \cdot k \cdot \frac{T_E}{\left[\exp\left(\frac{T_E}{T}\right) - 1\right]} . \qquad (4.7.15)$$

Prin urmare, căldura specifică la volum constant va fi data de relaţia,

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 3pR \cdot \frac{\left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{T_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{T_E}{T}\right) - 1\right]^2} . \qquad (4.7.16)$$

Funcţia,

$$\mathcal{E}\left(\frac{T_E}{T}\right) = \frac{\left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{T_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{T_E}{T}\right) - 1\right]^2} , \qquad (4.7.17)$$

se numeşte *funcţia lui Einstein*. Observăm că la temperaturi înalte, când $(T_E/T) \longrightarrow 0$), funcţia lui Einstein $\mathcal{E}\,(T_E/T) \longrightarrow 1$, iar căldura molară va fi $C_v = 3pR$ (p=1 în cazul unui cristal format dintr-un singur tip de atomi), în conformitate cu rezultatul bine cunoscut, adică legea Dulong-Petit. În schimb, la temperaturi coborâte, când $T_E \gg T$, se obţine,

$$\mathcal{E}\left(\frac{T_E}{T}\right) \approx \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{T_E}{T}\right) \ll 1 , \qquad (4.7.18)$$

care conduce la o dependenţă exponenţială de temperatură a căldurii specifice. Această comportare nu coincide cu datele experimentale care, în cazul vibraţiilor acustice, dau o dependenţă de forma $C_v \approx T^3$. Această limitare a modelului lui Einstein este cauzată de faptul că în considerarea oscilaţiilor acustice nu se ţine cont de mişcarea corelată a atomilor vecini, care se manifestă puternic la temperaturi joase. În schimb, la temperaturi înalte, când sunt excitate oscilaţiile cu frecvenţe şi faze aleatoare, se poate considera că atomii vecini oscilează în mod independent, suferind numai acţiunea unei forţe medii care îi reţine în reţeaua cristalină.

Formula lui Einstein se poate utiliza şi pentru calculul contribuţiei oscilaţiilor optice deoarece acestea se caracterizează printr-o valoare a frecvenţelor de oscilaţie care este practic constantă şi se află în vecinătatea

unei frecvenţe maxime de oscilaţie. Remarcăm faptul că oscilaţiile atomilor au loc în interiorul fiecărei celule, fără a exista o interacţiune între diferitele celule elementare.

4.7.2. MODELUL LUI DEBYE

Acest model se deosebeşte de modelul elaborat de Einstein prin faptul că Debye consideră că pot exista nu numai moduri de oscilaţie cu energii mari ci şi moduri de oscilaţie cu energii mai mici. De exemplu, undele sonore care se propagă în cristale au energii foarte mici şi lungimi de undă foarte mari. Din aceste motive modelul lui Debye constituie o aproximaţie mult mai bună.

Înainte de a analiza modelul lui Debye să analizăm un caz simplu, când avem un sistem cu două nivele energetice şi care poate fi întâlnit adesea în practică. În cazul unui astfel de sistem calculele se pot efectua uşor şi prezintă mai multă transparenţă în înţelegerea proceselor fizice care au loc. Cele două nivele energetice ale acestui model sunt ilustrate în figura 4.9.

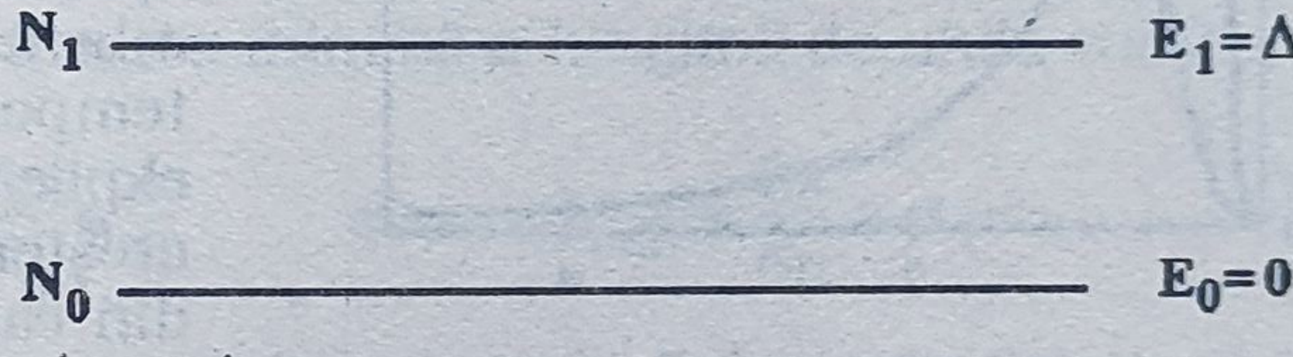


Fig.4.9. Nivelele energetice ale sistemului cu două nivele energetice.

Starea fundamentală a sistemului are energia E_o, iar starea excitată are energia $E_1 = \Delta E$. N_o şi N_1 reprezintă numărul stărilor ocupate. Nu am menţionat cine ocupă aceste stări şi nici nu este necesar să facem acest lucru. În acest sens noi ne-am putea imagina un sistem format dintr-un număr mare de atomi în care fiecare atom are două stări electronice sau moleculele unor impurităţi dintr-un solid care pot avea numai două orientări posibile. Dacă notăm $N = N_o + N_1$ şi considerăm degenerările $g_o = g_1 = 1$, atunci, din (4.7.6), rezultă,

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp(-\Delta E/kT)}{1+\exp(-\Delta E/kT)} = \frac{1}{1+\exp(\Delta E/kT)} \qquad (4.7.8)$$

În aceste condiţii energia sistemului va fi $N_1 \Delta E$, iar căldura specifică se obţine prin derivarea acestei energii în funcţie de temperatură. Prin urmare obţiem,

$$U = N_1 \Delta E = N\Delta E / [1 + \exp(\Delta E / kT)] \quad , \tag{4.7.19}$$

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk \cdot \frac{(\Delta E / kT)^2 \exp(\Delta E / kT)}{[1 + \exp(\Delta E / kT)]} \quad . \tag{4.7.20}$$

În figura 4.10 este reprezentată dependenţa de temperatură a căldurii specifice reduse (C_v / Nk) şi a stărilor excitate (N_1 / N). Din această figură observăm că la temperaturi scăzute, mai mici decât temperatura care corespunde energiei de separare dintre cele două nivele ($\Delta E / k$), căldura specifică creşte foarte rapid odată cu creşterea temperaturii. Acest lucru se explică prin faptul că odată cu creşterea temperaturii o parte din cantitatea de căldură este preluată de particulele de pe nivelul inferior care trec pe nivelul superior. Căldura specifică prezintă un maxim în apropiere (dar sub) temperatura corespunzătoare energiei de separare a nivelelor. Maximele capacităţii calorice, ca cele arătate în figura 4.10, se numesc *anomalii Schottky* şi se observă în anumite corpuri solide la temperaturi foarte coborâte. De regulă ΔE este foarte mic astfel că măsurătorile experimentale nu pot sesiza decât comportarea la "temperaturi ridicate" a căldurii specifice. Dacă ($\Delta E / kT$) « 1, atunci

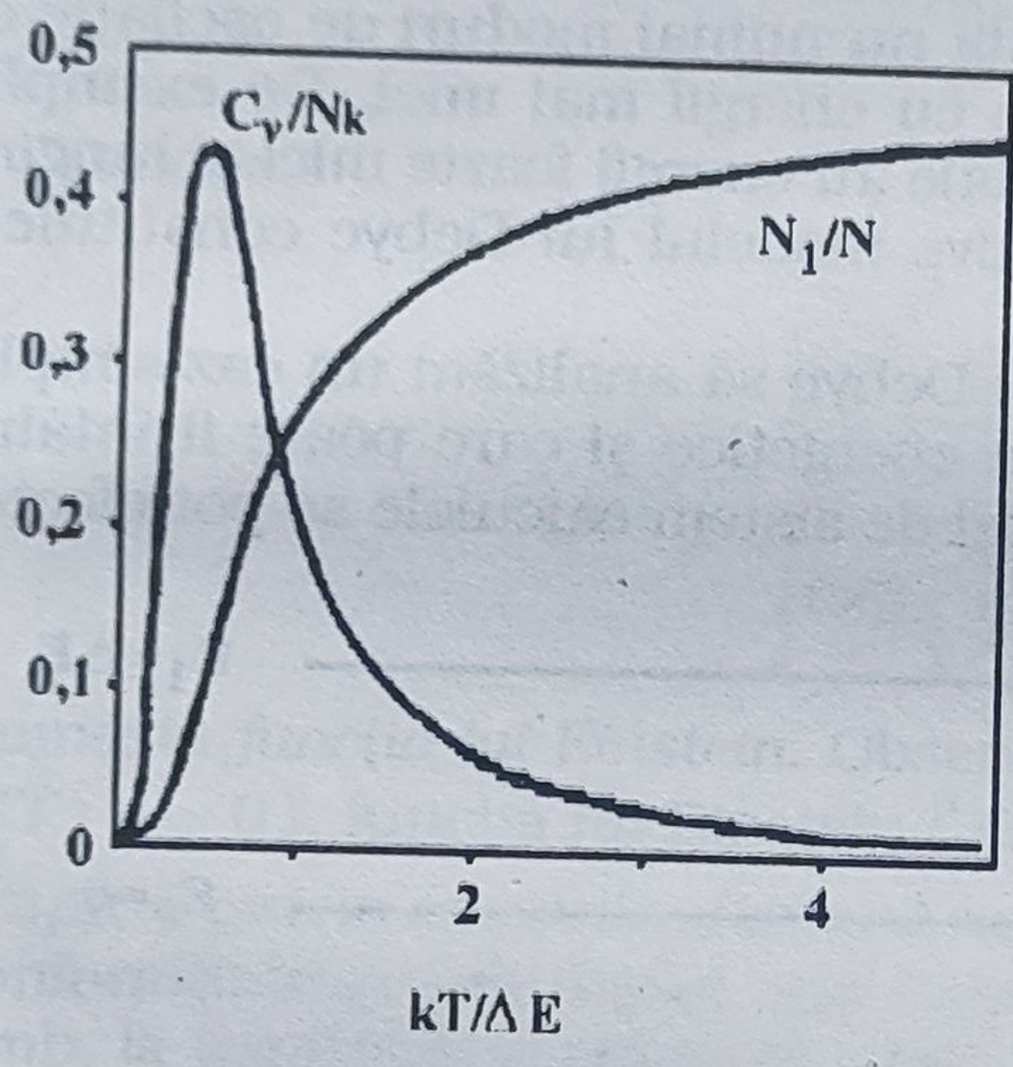


Fig.4.10. Căldura specifică redusă (C_v / Nk) şi fracţiunea stărilor excitate (N_1 / N) în funcţie de temperatura redusă ($kT / \Delta E$) în cazul unui sistem cu două nivele.

$$C_v = (Nk/4) \cdot (\Delta E / kT)^2 \quad . \tag{4.7.21}$$

Din acest model simplu rezultă că, în special la temperaturi coborâte, modurile de oscilaţie cu energii mici pot aduce o contribuţie importantă la căldura specifică.

În aceste condiţii energia sistemului va fi $N_1 \Delta E$, iar căldura specifică se obţine prin derivarea acestei energii în funcţie de temperatură. Prin urmare obţiem,

$$U = N_1 \Delta E = N\Delta E / [1 + \exp(\Delta E / kT)] \quad , \tag{4.7.19}$$

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk \cdot \frac{(\Delta E / kT)^2 \exp(\Delta E / kT)}{[1 + \exp(\Delta E / kT)]} \quad . \tag{4.7.20}$$

În figura 4.10 este reprezentată dependenţa de temperatură a căldurii specifice reduse (C_v / Nk) şi a stărilor excitate (N_1 / N). Din această figură observăm că la temperaturi scăzute, mai mici decât temperatura care corespunde energiei de separare dintre cele două nivele ($\Delta E / k$), căldura specifică creşte foarte rapid odată cu creşterea temperaturii. Acest lucru se explică prin faptul că odată cu creşterea temperaturii o parte din cantitatea de căldură este preluată de particulele de pe nivelul inferior care trec pe nivelul superior. Căldura specifică prezintă un maxim în apropiere (dar sub) temperatura corespunzătoare energiei de separare a nivelelor. Maximele capacităţii calorice, ca cele arătate în figura 4.10, se numesc *anomalii Schottky* şi se observă în anumite corpuri solide la temperaturi foarte coborâte. De regulă ΔE este foarte mic astfel că măsurătorile experimentale nu pot sesiza decât comportarea la "temperaturi ridicate" a căldurii specifice. Dacă $(\Delta E / kT) \ll 1$, atunci

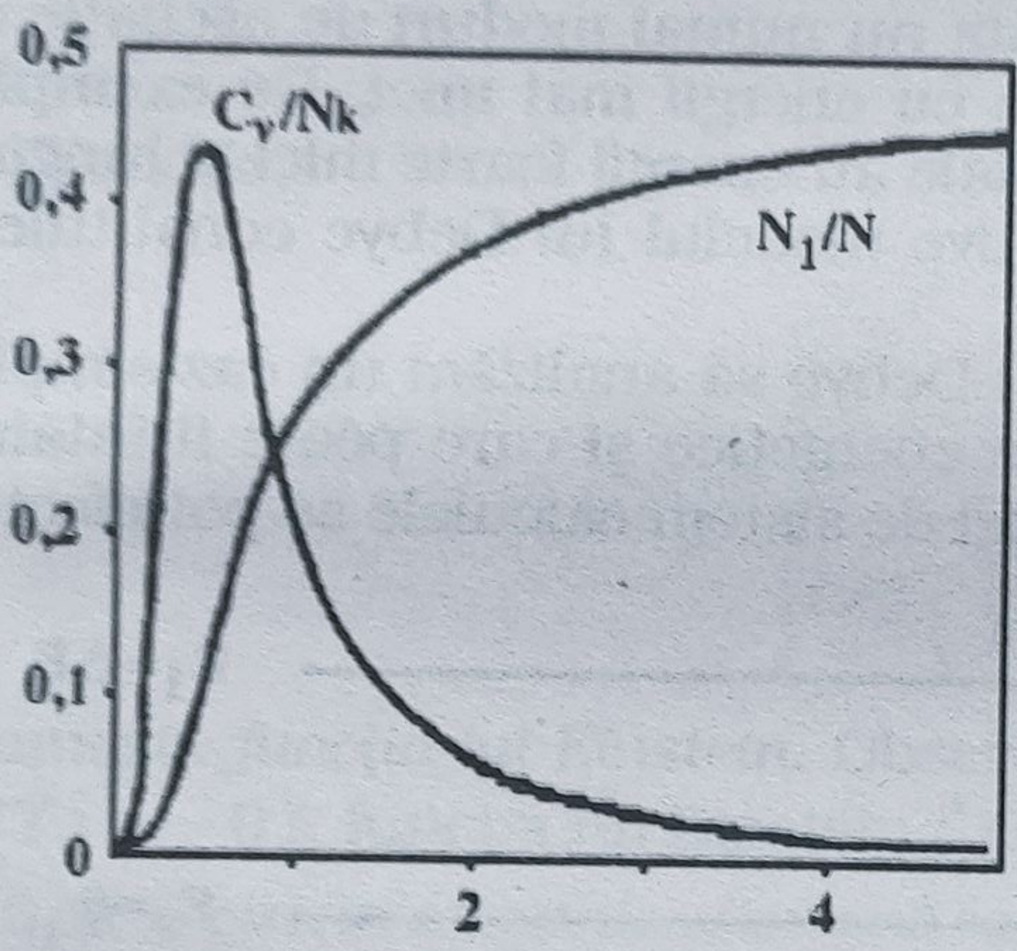


Fig.4.10. Căldura specifică redusă (C_v / Nk) şi fracţiunea stărilor excitate (N_1 / N) în funcţie de temperatura redusă ($kT / \Delta E$) în cazul unui sistem cu două nivele.

$$C_v = (Nk/4) \cdot (\Delta E / kT)^2 \quad . \tag{4.7.21}$$

Din acest model simplu rezultă că, în special la temperaturi coborâte, modurile de oscilaţie cu energii mici pot aduce o contribuţie importantă la căldura specifică.

În cadrul modelului elaborat, Debye presupune că există o dependenţă liniară între frecvenţa ciclică ω a oscilaţiilor acustice şi vectorul de undă $\vec{k}$ până la o valoare maximă ω_D, care se numeşte *frecvenţa Debye* şi care se determină din condiţia ca numărul total al modurilor de oscilaţie să fie egal cu 3N.

Astfel ţinând cont de formula (4.5.10) pentru densitatea modurilor de oscilaţie în aproximaţia mediului continuu, obţinem

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega)\, d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v_o^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 v_o^3} = 3N \quad , \qquad (4.7.22)$$

de unde rezultă,

$$\omega_D = v_o \left(6\pi^2/\Omega_o\right)^{1/3} \text{ şi } k_D = \left(\omega_D/v_o\right) = \left(6\pi^2/\Omega_o\right)^{1/3} \quad , \qquad (4.7.23)$$

unde aici $\Omega_o = V/N$ reprezintă volumul celulei unitare, iar k_D este valoarea maximă a vectorului de undă care corespunde frecvenţei ciclice Debye. Dacă definim "constanta reţelei" prin egalitatea $\Omega_o = a^3$, atunci, ca ordin de mărime, $\omega_D \approx v_o/a$ şi prin urmare, valoarea maximă a vectorului de undă şi respectiv, valoarea minimă a lungimii de undă vor fi:

$$k_D = \frac{\omega_D}{v_o} \approx \frac{1}{a} \qquad \text{şi} \qquad \lambda_{min} = \frac{2\pi}{k_D} \approx a \ .$$

În continuare vom defini temperatura Debye prin relaţia,

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k} = \left(\frac{6\pi^2}{\Omega_o}\right)^{1/3} \cdot \frac{\hbar}{k} \cdot v_o \ . \qquad (4.7.24)$$

Cum $\omega_D \approx \frac{v_o}{a} \approx \frac{10^3\ m/s}{10^{-10} m} \approx 10^{13} Hz$, $\hbar \approx 10^{-34} J \cdot s$, iar $k \approx 10^{-23} J/K$, rezultă că $T_D \approx 100K$.

În cadrul modelului lui Debye se mai presupune că frecvenţele oscilaţiilor optice nu depind de vectorul de undă $\vec{k}$ şi că sunt egale cu valorile limită $\omega_J^o = \omega_J(0) = \omega_J(\pi/a)$. În aceste condiţii se pot introduce temperaturile Debye, care corespund frecvenţelor limită ale oscilaţiilor optice, cu ajutorul relaţiilor,

$$T_{DJ} = \frac{\hbar\omega_J^o}{k} \ , \quad (J = 4, 5, \ldots, 3p) \ , \qquad (4.7.25)$$

care au valori de ordinul a $10^2 - 10^3 K$ şi, în general, $T_{Dj} > T_D$.

Al doilea termen din (4.7.13), care reprezintă energia oscilaţiilor acustice, poate fi înlocuit cu,

$$E_{ac} = \int_o^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \cdot g(\omega)d\omega = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_o^3} \cdot \int_o^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} =$$

$$= kT \cdot \frac{3V\omega_D^3}{2\pi^2 v_o^3} \cdot \left(\frac{1}{(\hbar\omega_D/kT)} \right)^3 \cdot \int_o^{\omega_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = NkT\{ 3D(t) \} \quad , \qquad (4.7.26)$$

unde $t = T_D/T$, iar

$$D(t) = \frac{3}{t^3} \cdot \int_o^t \frac{x^3}{e_x - 1} dx \, , \qquad (4.7.27)$$

poartă denumirea de *funcţia lui Debye*.

Ţinând cont de faptul că frecvenţele oscilaţiilor optice în cadrul aceleiaşi ramuri j nu depind de vectorul de undă $\vec{k}$, al treilea termen din relaţia (4.7.13) se poate scrie sub forma,

$$E_{op} = N \cdot kT \cdot \left\{ \sum_{j=4}^{3p} \frac{(T_{Dj}/T}{\exp(T_{Dj}/T) - 1} \right\} \quad , \qquad (4.7.28)$$

Ţinând cont de relaţiile (4.7.13) şi (4.7.28), pentru energia internă a reţelei putem scrie,

$$U = E_o + N \cdot kT \cdot \left\{ 3D(t) + \sum_{j=4}^{3p} \frac{t_j}{\exp(t_j) - 1} \right\} \quad , \qquad (4.7.29)$$

unde $t_j = T_{Dj}/T$. Mai departe vom analiza această expresie atât în cazul temperaturilor înalte cât şi în cazul temperaturilor coborâte.

La ***temperaturi înalte***, când $T \gg T_{Dj}$, cu atât mai mult va fi satisfacută şi condiţia $T_D < T_{Dj}$, iar argumentul din funcţia lui Debye $t = (T_D/T) \ll 1$. Dacă în funcţia de sub integrala expresiei (4.7.27) se utilizează descompunerea $e^x \approx 1 + x$ atunci se poate observa uşor că $D(t) \approx 1$. Dacă mai utilizăm şi descompunerea $\exp(t_j) \approx 1 + t_j$, atunci,

$$\sum_{j=4}^{3p} \frac{t_j}{\exp(t_j)-1} \approx \sum_{j=4}^{3p} 1 = 3p-3 \quad ,$$

iar expresia (4.7.29) se va reduce la forma simplă,

$$U = E_o + 3pNkT \quad . \tag{4.7.30}$$

Astfel, în acest caz, pentru căldura specifică la volum constant, se obţine,

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3pNk \quad , \tag{4.7.31}$$

adică tocmai legea Dulong-Petit.

La ***temperaturi coborâte***, când $T << T_D$ ($t_D >> 1$), cu atât mai mult $T << T_{Dj}$ ($t_j >> 1$), putem extinde cu bună aproximaţie limita superioară a integralei din (4.7.27) la ∞ şi, utilizând faptul că,

$$\int_o^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad ,$$

din relaţia (4.7.29) rezultă,

$$U = E_o + \frac{\pi^2 V (kT)^4}{10\hbar v_o^3} \quad . \tag{4.7.32}$$

În scrierea acestei relaţii s-au neglijat termenii care corespund ramurilor optice ale oscilaţiilor deoarece $\exp(-t_j) \ll 1$. Aşa cum se poate observa din (4.7.32), dependenţa de temperatura a energiei este proporţională cu T^4. Astfel, în acest caz, dependenţa de temperatură a căldurii specifice va fi,

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\pi^4 kN}{5} \cdot \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \quad , \tag{4.7.33}$$

adică este proporţională cu T^3. *"Legea lui* T^3 " este destul de bine confirmată de rezultatele experimentale în domeniul temperaturilor de 20-50°K.

Teoria căldurii specifice a lui Debye, care are la bază expresia (4.5.20) şi frecvenţa limită ω_D, definită prin relaţia (4.7.23), este adevărată, în principal, la temperaturi joase, când căldura specifică este determinată

de excitarea oscilaţiilor cu lungimi de undă mari iar aproximaţia mediului continuu este adevarată. Pe de altă parte, la temperaturi ridicate, când căldura specifică este determinată, în principal, de numărul gradelor de libertate ale reţelei, teoria elaborată de Debye conduce la rezultate deja cunoscute şi confirmate experimental (legea lui Dulong şi Petit).

Pentru ***temperaturi intermediare***, expresia care se obţine pentru căldura specifică C_v, în cadrul teoriei lui Debye, poate fi considerată numai ca o formulă de interpolare, mai mult sau mai puţin reuşită. Diferenţiind expresia (4.7.29), în raport cu temperatura T, obţinem,

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk \cdot \left\{ 4D(t) - \frac{3t}{e^t - 1} \right\} + Nk \cdot \sum_{j=4}^{3p} \frac{t_j^2 \cdot \exp(t_j)}{[\exp(t_j) - 1]^2} , \quad (4.7.34)$$

Contribuţia ramurilor acustice ale oscilaţiilor este caracterizată de funcţia,

$$F_a(t) = \frac{C_v}{3kT} = \left\{ 4D(t) - \frac{3t}{e^t - 1} \right\} = \frac{3}{t^3} \cdot \int_0^{\infty} \frac{x^4 dx}{(e^x - 1)^2} ,$$

În figura 4.11 este reprezentată dependenţa funcţiei $F_a(t)$ de

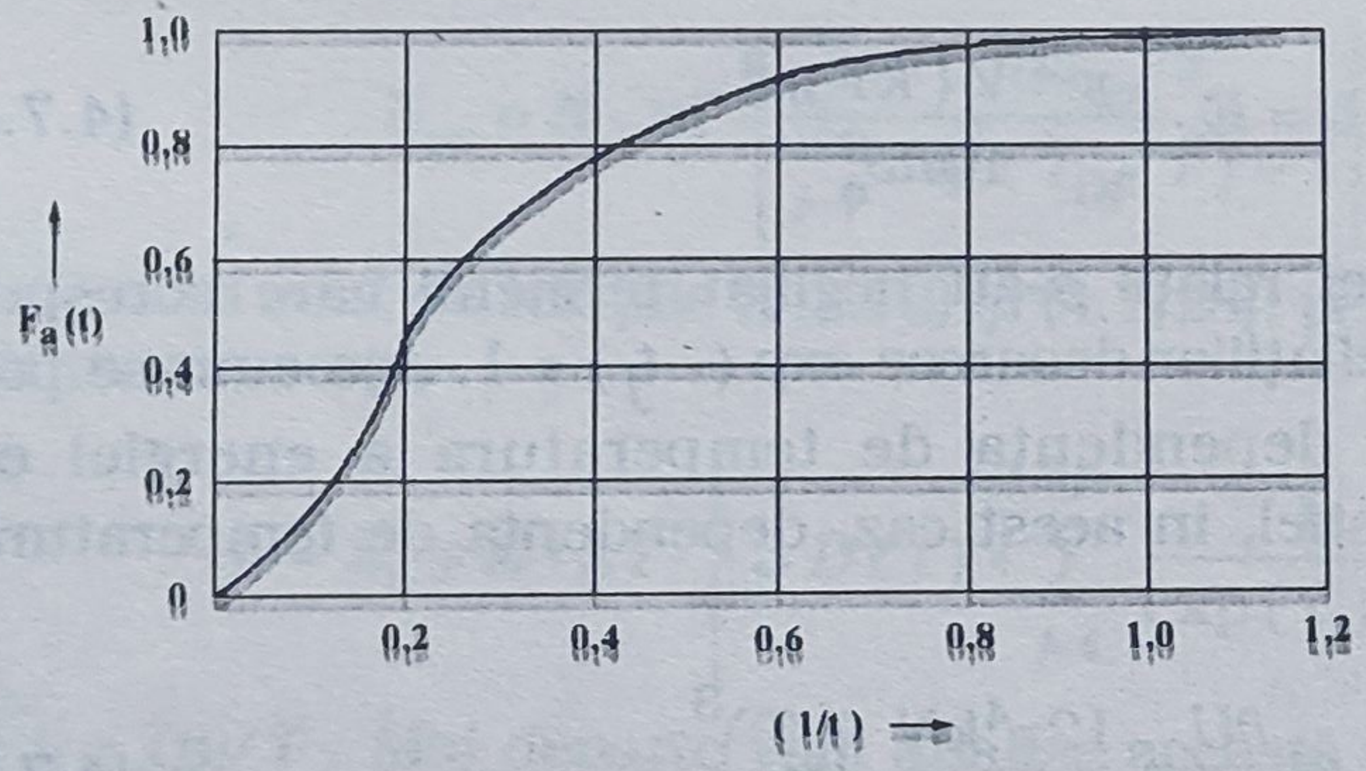


Fig.4.11. Dependenţa funcţiei $F_a(t)$ de $(1/t) = (T/T_D)$.

$(1/t) = (T/T_D)$. La temperaturi coborâte, când $T \ll T_D$, această funcţie are o comportare de forma,

$$F_a(t) \approx \frac{1}{t^3} = \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 ,$$

iar pentru temperaturi ridicate ($T \gg T_D$) se observă că $F_a \longrightarrow 1$. Abaterea funcţiei $F_a(t)$ de la unitate defineşte abaterea căldurii specifice (determinată de ramurile acustice ale oscilaţiilor) de la valoarea clasică $3Nk$. Din această figură se mai poate remarca că temperatura caracteristică ce delimitează regiunea clasică de cea cuantică în dependenţa căldurii specifice de temperatură nu este temperatura Debye T_D ci mai degrabă temperatura $T_D/3$. Astfel, pentru temperaturi $T \geq T_D$ este adevărată expresia clasică a căldurii specifice, iar pentru temperaturi $T \leqslant (T_D/10)$ vor juca un rol important efectele cuantice.

Căldurile specifice care corespund ramurilor optice ale oscilaţiilor când $T \longrightarrow 0$ scad nu după o lege de forma lui T^6, ci mult mai repede, după o lege de forma,

$$\frac{\exp(-T_{Dj}/T)}{T^2}.$$

În cazul când $T_{Dj} \gg T_D$ (cazul reţelelor moleculare), sunt posibile situaţiile când $T \geqq T_D$, iar $T \ll T_{Dj}$, astfel încât modurile acustice sunt complet excitate iar căldura specifică care corespunde modurilor optice de oscilatie poate fi neglijată. În acest caz reţeaua cristalină se comportă ca o reţea clasică, formată dintr-un singur tip de atomi cu masa $M = \sum_k m_k$, unde m_k reprezintă masele atomilor care intră în structura moleculei.

4.8. ECUAŢIA DE STARE A CORPULUI SOLID

În continuare vom deduce ecuaţia de stare, adică vom stabili legătura dintre presiunea P, volumul V, şi temperatura T la care se află un anumit corp solid la un moment dat. Pentru simplitate vom analiza un corp solid format dintr-un singur tip de atomi şi în aproximaţia mediului continuu a lui Debye.

Calea cea mai directă pentru obţinerea ecuaţiei de stare constă în a calcula energia liberă a sistemului de atomi care interacţionează,

$$F = -kT \ln Z, \tag{4.8.1}$$

unde suma de stare se poate scrie sub forma,

$$Z = \sum_n \Omega(E_n) \cdot \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) , \qquad (4.8.2)$$

unde $\Omega(E_n)$ reprezintă ponderea statistică, adică numărul de stări cu aceeaşi energie E_n. Cu alte cuvinte $\Omega(E_n)$ nu este altceva decât gradul de degenerare al nivelului energetic E_n. În cazul oscilatorului linear armonic $\Omega(E_n) = 1$ şi suma Z este dată de relaţia (4.7.7). În cazul când energia E variază continuu suma de stare (4.8.2) se înlocuieşte prin integrala de stare statistică.

Energia liberă a unui oscilator armonic cu frecvenţa ω este dată de relaţia,

$$F_o = \frac{\hbar\omega}{2} + kT \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/kT}\right) . \qquad (4.8.3)$$

În cazul unui cristal, descris prin 3N oscilaţii normale independente (oscilatori), energia liberă va fi dată de suma energiilor libere ale oscilaţiilor,

$$F = \sum_{k,j} F_o =$$

$$= \sum_{k,j} \frac{\hbar\omega_{kj}}{2} + kT \cdot \sum_{k,j} \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega_{kj}/kT}\right) . \qquad (4.8.4)$$

În aproximaţia lui Debye se pot utiliza relaţiile (4.5.20) şi (4.7.24) şi deci putem scrie,

$$F = E_o + kT \cdot \frac{3V}{2\pi^2 v_o^3} \cdot \int_o^{\omega_D} \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/kT}\right) \omega^2 \, d\omega =$$

$$= E_o + 9nkT \cdot \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \cdot \int_o^{T_D/T} \ln\left(1 - e^{-x}\right) x^2 dx , \qquad (4.8.5)$$

Aşa cum rezultă din relaţia (3.4.6), energia reţelei cristaline depinde de distanţa r_1 a oricărui atom până la vecinii de ordinul întâi, adică $U_R = U_R(r_1)$. Pentru abateri mici ale unui atom de la poziţia de echilibru putem scrie,

$$U_R(r) = U_R(r_1) + \left(\frac{dU_r}{dr}\right)_{r_1} \cdot (r - r_1) + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{d^2U_R}{dr^2}\right)_{r_1} \cdot (r - r_1)^2 + \frac{1}{6} \cdot \left(\frac{d^3U_R}{dr^3}\right)_{r_1} + \dots$$

(4.8.6)

Din condiţia de echilibru avem $(dU_r/dr)_{r_1} = 0$. Aşa cum rezultă din forma curbelor din figura 3.5, putem scrie,

$$U''_R(r_1) = \left(\frac{d^2U_R}{dr^2}\right)_{r_1} = \beta > 0 \cdot \qquad (4.8.7)$$

Datorită faptului că în vecinătatea punctului de echilibru $r = r_1$ creşterea forţelor de respingere este mai mare decât scăderea forţelor de atracţie, pe unitatea de distanţă, rezultă că,

$$U'''_R(r_1) = \left(\frac{d^3U_R}{dr^3}\right)_{r_1} = -2\gamma < 0 \cdot \qquad (4.8.8)$$

Ţinând cont de relaţiile (4.8.7) şi (4.8.8) şi făcând notaţia $x = r - r_1$, formula (4.8.6) se poate scrie sub forma,

$$U_R(x) = U_R(r_1) + \frac{1}{2} \cdot \beta x^2 - \frac{1}{3} \cdot \gamma x^3 + \dots \quad , \qquad (4.8.9)$$

iar forţa de interacţiune dintre atomi se poate aproxima prin,

$$F(x) = -\frac{\partial U_R}{\partial x} = -\beta x + \gamma x^2 \quad . \qquad (4.8.10)$$

Dacă lanţul atomic este comprimat sau alungit uniform atunci distanţa interatomică de echilibru se va modifica, având valoarea,

$$r = r_1 + \Delta r_1 \quad , \qquad (4.8.11)$$

iar valoarea nouă a constantei elastice va fi,

$$\beta' = U''_R(r_1 + \Delta r_1) = \left(\frac{d^2U_R}{dr^2}\right)_{r_1+\Delta r_1} \cdot \qquad (4.8.12)$$

Corespunzător se va modifica şi frecvenţa limită cu $\Delta\omega_D$, adică

$$\left(\omega_D + \Delta\omega_D\right)^2 = \frac{4}{M} U''_R\left(r_1 + \Delta r_1\right) \quad . \qquad (4.8.13)$$

Descompunând $U''_R(r_1 + \Delta r_1)$ în serie Taylor,

$$U''_R(r_1 + \Delta r_1) = U''_R(r_1) + \left(\frac{d^3 U_R}{d r_1^3}\right)_{r_1} \cdot \Delta r_1 + \ldots \quad , \qquad (4.8.14)$$

şi, ţinând cont de faptul că $U''_R(r_1) = \beta$ iar $U''_R(r_1) = -2\gamma$, relaţia (4.8.13) se poate scrie sub forma,

$$\left(\omega_D + \Delta\omega_D\right)^2 = \frac{4}{M} \cdot \left(\beta - 2\gamma \Delta r_1\right) \quad . \qquad (4.8.15)$$

Dacă ţinem cont de faptul că $\omega_D^2 = \frac{4\beta}{M}$ şi presupunem că $\Delta\omega_D \ll \omega_D$, atunci din (4.8.15) rezultă imediat,

$$\frac{\Delta\omega_D}{\omega_D} = -\frac{\gamma \Delta r_1}{\beta} \quad , \qquad (4.8.16)$$

Din această relaţie observăm că frecvenţa limită ω_D şi deci şi temperatura T_D, se vor modifica odată cu modificarea distanţei interatomice de echilibru Δr_1 numai în aproximaţia anarmonică când $\gamma \neq 0$. Cum mărimile β şi γ sunt pozitive rezultă că dacă volumul creşte ($\Delta r_1 > 0$), atunci frecvenţa limită scade ($\Delta\omega_D < 0$) şi invers.

Prin urmare, ţinând cont de (4.8.5), presiunea va fi dată de relaţia,

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = -\frac{\partial E_0}{\partial F} - 3 N k T D(t) \cdot \frac{1}{T_D} \cdot \frac{\partial T_D}{\partial V} \quad , \qquad (4.8.17)$$

unde funcţia D(t) este definită prin relaţia (4.7.27), iar $t = T_D/T$. În deducerea acestei relaţii am utilizat faptul că,

$$\int_0^t x^2 \ln(1 - e^{-x})\, dx = \frac{1}{3} \cdot \left[t^3 \ln(1 - e^{-t}) - \int_0^t \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] ,$$

iar din,

$$F = E_0 + 9\,N k T \cdot \frac{1}{t^3} \cdot \int_0^t x^2 \cdot \ln\left(1 - e^{-x}\right) dx \quad ,$$

rezultă imediat,

$$\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\partial E_0}{\partial V} + \left[9\,N k T \cdot \frac{1}{t^4} \cdot \int_0^t \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \cdot \frac{dt}{dV} \quad ,$$

şi, dacă ţinem cont că $t = T_D / T$, atunci $\frac{dt}{dV} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dT_D}{dV}$.

În deducerea ultimei relaţii am mai utilizat faptul că dacă,

$$F(\sigma) = \int_{a(\sigma)}^{b(\sigma)} f(x, \sigma)\, dx \quad ,$$

atunci,

$$\frac{dF}{d\sigma} = \int_a^b \frac{\partial f}{\partial \sigma} dx + \frac{db}{d\sigma} \cdot f(b, \sigma) - \frac{da}{d\sigma} \cdot f(a, \sigma) \quad ,$$

unde σ este un parametru oarecare.

Introducând în continuare *parametrul lui Grüneisen* prin relaţia,

$$\gamma_G = \frac{\left(d\omega_D / \omega_D\right)}{\left(dV / V\right)} = -\frac{V}{T_D} \cdot \frac{dT_D}{dV} = -\frac{d(\ln \omega_D)}{d(\ln V)} \geq 0 \quad , \qquad (4.8.18)$$

se poate observa uşor că el este determinat numai de interacţiunea anarmonică dintre atomi. Într-adevăr, în cazul reţelei lineare simple, din relaţia (4.8.16) rezultă că,

$$\gamma_G = \frac{\left(\Delta\omega_D / \omega_D\right)}{\left(\Delta r_1 / r_1\right)} = \frac{\gamma r_1}{\beta} \quad . \qquad (4.8.19)$$

Această relaţie confirmă afirmaţia de mai sus deoarece în aproximaţia armonică $\gamma = 0$ şi deci şi parametrul lui Grüneisen $\gamma_G = 0$. Dacă notăm cu E_T acea parte a energiei interne care depinde de temperatură, adică

$$E_T = 3NkTD\,(t) \, , \qquad (4.8.20)$$

atunci, din relaţiile (4.8.17) şi (4.8.19), pentru ecuaţia de stare a corpului solid, se obţine următoarea expresie,

$$P = -\frac{\partial E_o}{\partial V} + \frac{\gamma_G E_T}{V} \quad , \tag{4.8.21}$$

în care primul termen nu depinde de temperatură.

În continuare vom deduce relaţia lui Grüneisen. Pentru aceasta vom deriva relaţia (4.8.21) în raport cu temperetura T şi, ţinând cont de faptul că $(\partial E_T / \partial T)_v = C_v$, obţinem,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{\gamma_G C_v}{V} \quad . \tag{4.8.22}$$

Folosind relaţia termodinamică,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \quad ,$$

rezultă,

$$\cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad , \tag{4.8.23}$$

deoarece,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 1 : \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \text{ şi } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = 1 : \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad .$$

Prin definiţie, coeficienţii de dilatare termică şi de compresibilitate izotermică sunt daţi de relaţiile,

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \; ; \; \chi_T = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad , \tag{4.8.24}$$

şi, ţinând cont de formulele (4.8.23) şi (4.8.22), rezultă imediat *formula lui Grüneisen*,

$$\alpha V = \chi_T \cdot \gamma_G \cdot C_v \quad . \tag{4.8.25}$$

Această relaţie poate fi utilizată pentru determinarea experimentală a parametrului lui Grüneisen γ_G, care caracterizează influenţa variaţiei volumului asupra frecvenţelor de vibraţie, în particular, asupra frecvenţei

sau temperaturii Debye. Acest efect este un rezultat al interacţiunii anarmonice dintre atomii sau moleculele care intră în structura reţelei cristaline.

4.9. PRESIUNEA GAZULUI DE FONONI

În continuare vom pune în evidenţă încă un efect cauzat de interacţiunea anarmonică şi anume *presiunea gazului de fononi*. În acest scop vom considera gazul fononic în aproximaţia mediului continuu (aproximaţia lui Debye). numărul de fononi în intervalul de frecvenţe de la ω la $\omega + d\omega$ va fi dat de expresia,

$$dN_\omega = \bar{N} \cdot g(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v_o^3} \cdot \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} , \qquad (4.9.1)$$

unde $\bar{N}$ reprezintă numărul mediu de fononi şi este dat de relaţia (4.7.12), iar $g(\omega)$ este funcţia de distribuţie a frecvenţelor în aproximaţia lui Debye, definită de formula (4.5.20). Energia acestor fononi va fi,

$$dE_\omega = \hbar\omega \cdot dN_\omega = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_o^3} \cdot \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} . \qquad (4.9.2)$$

Dacă în această relaţie am înlocui pe 3 cu 2 (cele două polarizări posibile ale fotonului - polarizările transversale), iar viteza sunetului v_o cu viteza luminii c, atunci am obţine formula lui Planck pentru distribuţia energiei în spectrul radiaţiei corpului negru.

Numărul total de fononi din volumul V este,

$$N_f = \int dN_\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v_o^3} \cdot \int_o^{\omega_D} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} = \frac{3V}{2\pi^2 v_o^3} \cdot \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \cdot \int_o^t \frac{x^2 dx}{e^x - 1} , \qquad (4.9.3)$$

unde $t = (T_D/T)$. Din această relaţie remarcăm că dacă $t = (T_D/T) \gg 1$, atunci limita superioară de integrare se poate înlocui cu ∞, iar numărul fononilor va fi,

$$N_f \approx V \cdot T^3 , \qquad (4.9.4)$$

La ***temperaturi ridicate,*** când $t = (T_D/T) << 1$, sub integrala (4.9.3) putem considera aproximaţia $e^x - 1 \approx x$ şi deci, în acest caz, numărul fononilor va fi,

$$N_f \approx V \cdot T \ . \qquad (4.9.5)$$

În figura 4.12 este ilustrată dependenţa concentraţiei fononilor de temperatura T. Energia totală a fononilor din volumul V este dată de relaţia,

$$E(T) = \int dE_\omega = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_o^3} \cdot \int_o^{\omega_o} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \ , \qquad (4.9.6)$$

care coincide cu energia oscilaţiilor normale din ramura acustică. Prin urmare, energia oscilaţiilor normale ale reţelei coincide cu energia fononilor care sunt distribuiţi după o funcţie statistică de tipul Bose-Einstein.

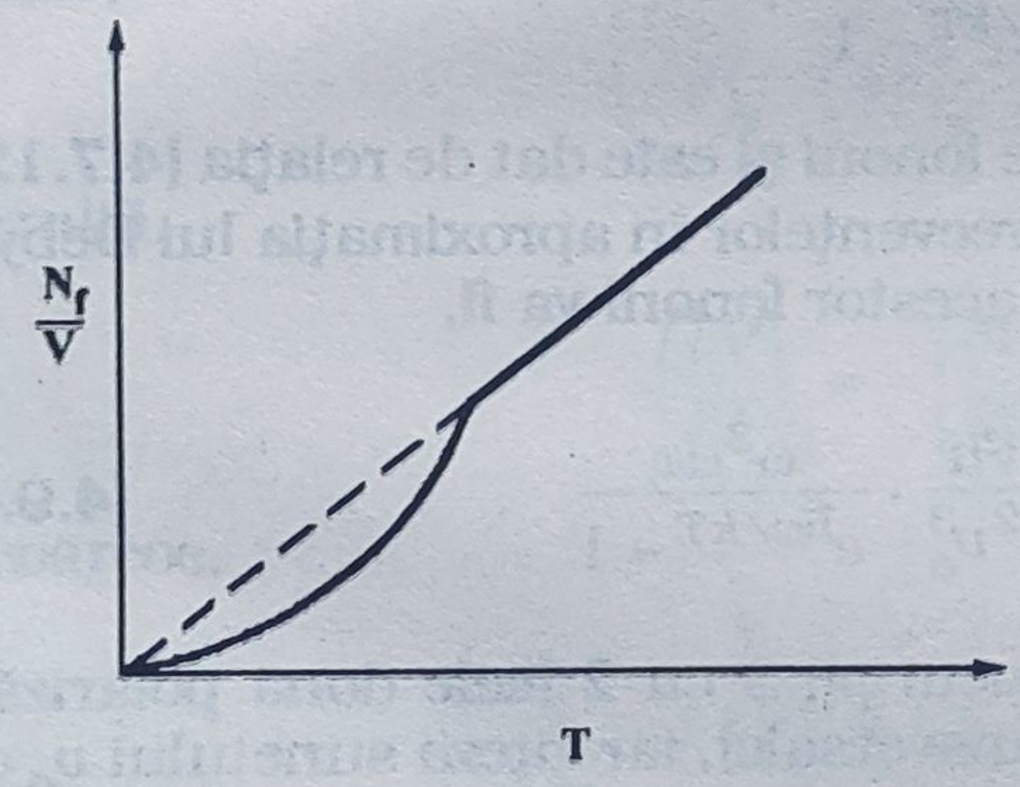


Fig.4.12. Dependenţa concentraţiei fononilor de temperatură.

În termodinamică se demonstrează că energia liberă se poate scrie sub forma,

$$F = -T \cdot \int \frac{U(T)\,dT}{T^2} \ , \qquad (4.9.7)$$

unde $U(T)$ reprezintă energia internă a sistemului. Integrala nedefinită din (4.9.7) corespunde constantei aditive nedeterminate pentru energia liberă. Dacă introducem $U(T)=E(T)$ din (4.8.31) în (4.8.32) şi efectuăm integrarea după T, atunci energia liberă se poate scrie sub forma,

$$F = E_o + F_T \ , \qquad (4.9.8)$$

care coincide cu energia liberă dată de relaţia (4.8.15), unde F_T este dat de relaţia,

$$F_T = 9kT \cdot \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \cdot \int_o^{T_D/T} x^2 \ln\left(1 - e^{-x}\right) dx \ . \qquad (4.9.9)$$

Cum F_T reprezintă energia liberă a gazului de fononi rezultă că presiunea acestui gaz va fi dată de relaţia,

$$P_{fon} = -\left(\frac{\partial F_T}{\partial V}\right)_T = \gamma_G \cdot \frac{E_T}{V} \quad , \tag{4.9.10}$$

unde energia E_T este definită prin relaţia (4.8.20). Din relaţia (4.9.10) rezultă că noi putem vorbi de o presiune a gazului de fononi numai în aproximaţia anarmonică. Prin urmare, fluxul de fononi, caracterizaţi prin unde armonice plane progresive, cu un anumit cvasiimpuls $\hbar \vec{k}$, este egal cu zero. De aici rezultă că *fononul nu posedă impuls*. Prin aceata fononul se deosebeşte esenţial de foton care are impusul $\hbar \vec{k}$, unde $\vec{k}$ este vectorul de undă al fotonului.

4.10. DILATAREA TERMICĂ

Atât dilatarea termică cât şi conductivitatea termică a corpurilor solide sunt esenţial determinate de componenta anarmonică a forţelor de interacţiune dintre atomii care intră în structura fazei solide. Noi vom analiza fenomenul de dilatare termică în cazul unui model simplu când interacţionează numai doi atomi. Acest model oferă posibilitatea de a sublinia aspectele esenţiale ale fenomenului şi de a determina cu o aproximaţie bună mărimea coeficientului de dilatare termică.

Să considerăm doi atomi, care pentru abateri mici de la poziţia de echilibru $x = r - r_1$, interacţionează după o lege de forma (4.8.10) şi au energia potenţială dată de relaţia (4.8.8).

Probabilitatea ca un atom să se abată de la echilibru cu distanţa $x = r - r_1$ este dată de relaţia,

$$f(x) = A \cdot \exp\left(-\frac{U_R(x)}{kT}\right) = A' \cdot \exp\left(-\frac{\beta x^2}{2kT} + \frac{\gamma x^3}{3kT}\right) \quad , \tag{4.10.1}$$

unde,

$$A' = A \cdot \exp\left(-\frac{U_R(r_1)}{kT}\right) \quad ,$$

şi, descompunând în serie exponenţiala care conţine termenul anarmonic,

$$\exp\left(\frac{\gamma x^3}{kT}\right) \approx 1 + \frac{\gamma x^3}{3kT} \quad ,$$

obţinem,

$$f(x) = A' \cdot \left(1 + \frac{\gamma x^3}{3kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\beta x^2}{2kT}\right) \quad . \qquad (4.10.2)$$

Constanta A' din această relaţie se determină din condiţia de normare,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = A' \int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 + \frac{\gamma x^3}{3kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\beta x^2}{2kT}\right) dx = 1 \quad .$$

Integrala din al doilea termen este egală cu zero deoarece funcţia de sub integrală este impară şi utilizând formula,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sigma x^2}\, dx = 2\int_{o}^{+\infty} e^{-\sigma x^2}\, dx = \sqrt{\pi/\sigma} \quad ,$$

rezultă,

$$A' = \left(\frac{\beta}{2\pi kT}\right)^{1/2} \quad .$$

Valoarea medie a coordonatei x a oscilatorului este dată de relaţia,

$$< x > = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x)dx = \left(\frac{\beta}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \left(x + \frac{\gamma x^4}{3kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\beta x^3}{2kT}\right) dx = \frac{\gamma kT}{\beta^2} \quad . \qquad (4.10.3)$$

În deducerea acestei relaţii s-a mai ţinut cont de formula,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^4\, e^{-\sigma x^2}\, dx = 2\int_{o}^{+\infty} x^4\, e^{-\sigma x^2} dx = \frac{3}{4} \cdot \sqrt{\pi/\sigma^5} \quad .$$

Astfel, distanţa dintre atomi la temperatura T va fi dată de relaţia,

$$r_1 = a + < x > = a + \frac{\gamma kT}{\beta^2} \qquad (4.10.4)$$

unde a este distanţa dintre atomi la $T=0$. Conform definiţiei, coeficientul de dilatare lineară este dat de relaţia,

$$\alpha_l = \frac{1}{a}\cdot\left(\frac{dr_1}{dT}\right) = \frac{\gamma k}{a\beta^2} \quad . \tag{4.10.5}$$

Din această formulă observăm că dilatarea lineară este determinată de interacţiunea anarmonică dintre atomi şi că pentru $\gamma = 0$, coeficientul de dilatare termică lineară $\alpha_l = 0$.

Pentru exemplificare să considerăm cazul unui cristal ionic, de exemplu NaCl. Dacă a=2,82Å este distanţa dintre ionii de Na^+ şi Cl^- la echilibru, atunci forţa de interacţiune dintre ioni, când distanţa dintre ei creşte cu x va fi,

$$F(a+x) = -\frac{\partial U_R}{\partial x} = \frac{AA_1}{a^2}\cdot\left(1-\frac{1}{n}\right)\cdot\frac{1}{(1+x/a)^2} \quad . \tag{4.10.6}$$

Pentru deducerea acestei relaţii s-a utilizat formula (3.4.31) în care s-a introdus $r_1 = a + x$. Descompunând (4.10.6) în serie Taylor,

$$F(a+x) = F(a) + \left.\frac{\partial F}{\partial x}\right|_{x=0}\cdot x + \frac{x^2}{2}\cdot\left.\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right|_{x=0} , \tag{4.10.7}$$

şi, ţinând cont de faptul că $F(a)=0$, obţinem

$$F(a+x) = -\beta x + \gamma x^2 \quad , \tag{4.10.8}$$

unde,

$$\beta = 2\cdot\frac{AA_1}{a^3}\cdot\left(1-\frac{1}{n}\right) \text{ şi } \gamma = 3\cdot\frac{AA_1}{a^4}\cdot\left(1-\frac{1}{n}\right) \quad . \tag{4.10.9}$$

Având în vedere faptul că,

$$a = 2{,}82\cdot 10^{-10} m \, , \; n = 7{,}776 \, , \; A_1 = \alpha_M = 1{,}748 \, ,$$

iar,

$$A = (e^2/4\pi\varepsilon_o) = 2{,}307\cdot 10^{-28} N\cdot m^2 \quad ,$$

obţinem,

$$\beta = 31{,}33 N/m \qquad \text{şi} \qquad \gamma = 1{,}667\cdot 10^{11} N/m^2 .$$

Cu aceste valori şi constanta lui Boltzmann k=1,38·10^{-23} J/K, pentru coeficientul de dilatare lineară obţinem,

$$\alpha_l = \frac{\gamma k}{a\beta^2} = \frac{3nak}{4AA_1(n-1)} = 8{,}31 \cdot 10^{-6}\ \text{grad}^{-1} \cdot \qquad (4.10.10)$$

valoare care este apropiată, ca ordin de mărime, de valoarea experimentală.

Coeficientul de dilatăre termică, aşa cum rezultă din relaţia simplă (4.10.10), este esenţial determinat de interacţiunea anarmonică dintre atomii care formează reţeaua cristalină a corpului solid. În continuare vom analiza fenomenul de conductivitate termică în solide.

4.11. CONDUCTIVITATEA TERMICĂ A CORPURILOR SOLIDE

Coeficientul de conductivitate termică χ a unui corp solid este definit ca fiind coeficientul de proporţionalitate dintre fluxul de energie termică J (energia termică care trece prin unitatea de suprafaţă şi în unitatea de timp) şi gradientul de temperatură $\frac{dT}{dx}$, conform relaţiei,

$$J = -\chi \cdot \frac{dT}{dx} \cdot \qquad (4.11.1)$$

Forma acestei relaţii presupune faptul că procesul de transport al energiei termice este un proces aleatoriu. Energia nu intră printr-un capăt al probei şi continuă pe un drum drept după care iese prin celălalt capăt. Dacă energia s-ar propaga prin probă direct, fără a suferi devieri, atunci expresia fluxului termic nu ar depinde de gradientul de temperatură ci numai de diferenţa de temperatură ΔT dintre capetele probei, indiferent de lungimea acesteia. Numai natura aleatorie a procesului microscopic de conductivitate termică este aceea care determină gradientul de temperatură din expresia fluxului termic.

Fenomenul de "rezistenţă termică" a solidului la propagarea energiei termice este cauzat tot de caracterul anarmonic al oscilaţiilor atomilor din nodurile reţelei cristaline. Asupra acestui fenomen a atras atenţia prima dată Debye în 1914 şi a arătat că dacă se ţine cont numai de aproximaţia armonică a oscilaţiilor atunci "rezistenţa termică" a solidului este egală cu zero. Această afirmaţie este destul de evidentă. Într-adevăr, undele

armonice satisfac principiul superpoziţiei lineare conform căruia undele se propagă în cristal independent, fără a se împrăştia reciproc. Într-un astfel de model "rezistenţa termică" este egală cu zero deoarece fluxul termic se propagă cu viteza sunetului. Cum undei plane armonice cu vectorul de undă $\vec{k}$ îi corespunde fononul cu cvasiimpulsul $\hbar\vec{k}$ şi energia $\hbar\omega_k$ rezultă că în aproximaţia armonică fononii nu interacţionează, adică nu se ciocnesc unii cu alţii.

În cristalele reale şi la temperaturi nu prea coborâte oscilaţiile atomilor din nodurile reţelei cristaline au un caracter anarmonic care este luat în consideraţie prin termenul al doilea din relaţia (4.8.10). Apariţia caracterului anarmonic face ca oscilaţiile normale ale reţelei cristaline să-şi piardă independenţa şi, când se întâlnesc, în urma schimbului de energie, îşi pot modifica direcţia de propagare (are loc fenomenul de împrăştiere). În urma unor astfel de interacţiuni ale undelor elastice se poate realiza transportul energiei de la oscilaţiile cu o anumită frecvenţă la oscilaţiile cu o altă frecvenţă şi stabilirea în cristal a echilibrului termic.

Descrierea procesului de împrăştiere reciprocă a oscilaţiilor normale se poate face mult mai uşor prin utilizarea noţiunii de fonon şi considerând volumul cristalului excitat termic ca fiind o cutie închisă în care se află gazul de fononi. În aproximaţia armonică, când oscilaţiile normale ale reţelei sunt independente, fononii formează un gaz ideal (gazul de fononi care nu interacţionează). Trecerea la oscilaţiile anarmonice este echivalentă cu apariţia interacţiunilor dintre fononi care au ca rezultat fie transformarea a doi fononi în unul singur, fie transformarea unui fonon în alţi doi fononi. Prin urmare, în urma ciocnirilor dintre fononi poate avea loc atât generarea cât şi anihilarea fononilor. Probabilitatea ca astfel de procese să aibă loc este dată, la fel ca în cazul oricărui fenomen de împrăştiere, de secţiunea eficace de împrăştiere σ_f. Dacă în raport cu fenomenul de ciocnire ne imaginăm fononul ca fiind o sferă cu raza r_f atunci secţiunea eficace de împrăştiere va fi $\sigma_f = \pi r_f^2$.

Împrăştierea fonon-fonon poate avea loc numai în cazul când distanţa dintre fononi este suficient de mică, astfel încât secţiunile lor eficace să se suprapună. Cum împrăştierea fononilor este o consecinţă a caracterului anarmonic al oscilaţiilor rezultă că raza secţiunii eficace de împrăştiere trebuie să fie proporţională cu coeficientul de anarmonicitate, adică $r_f \approx \gamma$, şi deci $\sigma_f \approx \gamma^2$. Cunoscând secţiunea eficace de împrăştiere a fononilor se poate calcula drumul liber mediu al fononilor, l_f, adică distanţa medie pe care o parcurg fononii între două ciocniri consecutive. Din calcule rezultă că,

$$l_f = \frac{1}{\overline{N}\sigma_f} \approx \frac{1}{\overline{N}\gamma^2} \quad , \tag{4.11.2}$$

unde $\overline{N}$ este concentraţia fononilor. Dacă notăm cu c capacitatea calorică care revine unei singure particule rezultă că prin deplasarea din regiunea cu temperatura $T + \Delta T$ în regiunea cu temperatura T particula va ceda energia $\Delta q = c\Delta T$ şi cum,

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} \cdot l_f = \frac{dT}{dx} \cdot v_x \tau \quad , \tag{4.11.3}$$

unde v_x este viteza fononului pe direcţia x, iar τ este timpul de dintre două ciocniri, rezultă

$$\Delta q = c v_x \tau \cdot \frac{dT}{dx} \, . \tag{4.11.4}$$

Ţinând cont de faptul că fluxul de particule pe direcţia x este $(\overline{N}v_x)$ rezultă că fluxul net de energie va fi,

$$J = -(\overline{N}v_x)\, c\Delta T = -\overline{N}v_x^2\, c\tau \cdot \frac{dT}{dx} \quad . \tag{4.11.5}$$

Cum $< v_x^2 > = \frac{1}{3} \cdot < v^2 >$ iar pentru fononi viteza $v = v_o$ şi este constantă, din (4.11.5) rezultă imediat,

$$J = -\frac{1}{3}(\overline{N}c) \cdot v_o \cdot (v_o \tau) \cdot \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3} v_o l_f C_v \cdot \frac{dT}{dx} \tag{4.11.6}$$

unde $l_f = v_o \tau$, iar $C_v = \overline{N}c$. Astfel, comparând relaţiile (4.11.1) şi (4.11.6), pentru coeficientul conductivităţii termice a unui solid rezultă,

$$\chi = \frac{1}{3} C_v v_o l_f \, . \tag{4.11.7}$$

Dacă introducem relaţia (4.11.2) în (4.11.7), rezultă ,

$$\chi \approx \frac{C_v V_o}{\overline{N}\gamma^2} \, . \tag{4.11.8}$$

În domeniul temperaturilor inalte, când $\overline{N} \approx T$, rezultă că,

$$\chi \approx \frac{C_v v_o}{T\gamma^2} \quad . \tag{4.11.9}$$

Cum în acest domeniu de temperaturi căldura specifică C_v nu depinde practic de temperatura T, rezultă că, la temperaturi ridicate, conductivitatea termică a reţelei cristaline este invers proporţională cu temperatura T.

În relaţia (4.11.9) intră, de asemenea, coeficientul de anarmonicitate γ şi viteza sunetului v_o, care depind substanţial de tăria legăturilor chimice dintre particulele care formează cristalul. Odată cu micşorarea energiei de legătură viteza v_o scade iar γ creşte deoarece slăbirea legăturilor duce la o creştere în amplitudine a oscilaţiilor termice (pentru o anumită temperatură) şi deci la o manifestare mai pronunţată a caracterului anarmonic.

Ambii aceşti factori, conform relaţiei (4.11.9), vor determina o diminuare a conductivităţii termice a reţelei cristaline.

O analiză mai riguroasă arată că există o dependenţă puternică a conducticităţii termice de masa atomilor care formează cristalul, scăzând odată cu creşterea masei M a atomilor. Aşa se poate explica de ce coeficientul conductivităţii termice a cristalelor formate din elemente uşoare, situate în partea superioară a Sistemului Periodic (B, C, Si, etc.) are valori mari (pentru C, $\chi \approx 550 W/m \cdot K$, iar pentru Si, $\chi \approx 137 W/m \cdot K$). Este interesant de remarcat că în cazul cristalelor formate din elemente uşoare şi cu legături chimice tari conductivitatea termică a reţelei poate atinge valori foarte mari. De exemplu, în cazul diamantului conductivitatea termică la temperatura camerei atinge valoarea $\chi_C \approx 550 W/m \cdot K$, în timp ce în cazul metalelor este mai mică. De exemplu, în cazul Ag, tot la temperatura camerei, avem $\chi_{Ag} \approx 407 W/m \cdot K$.

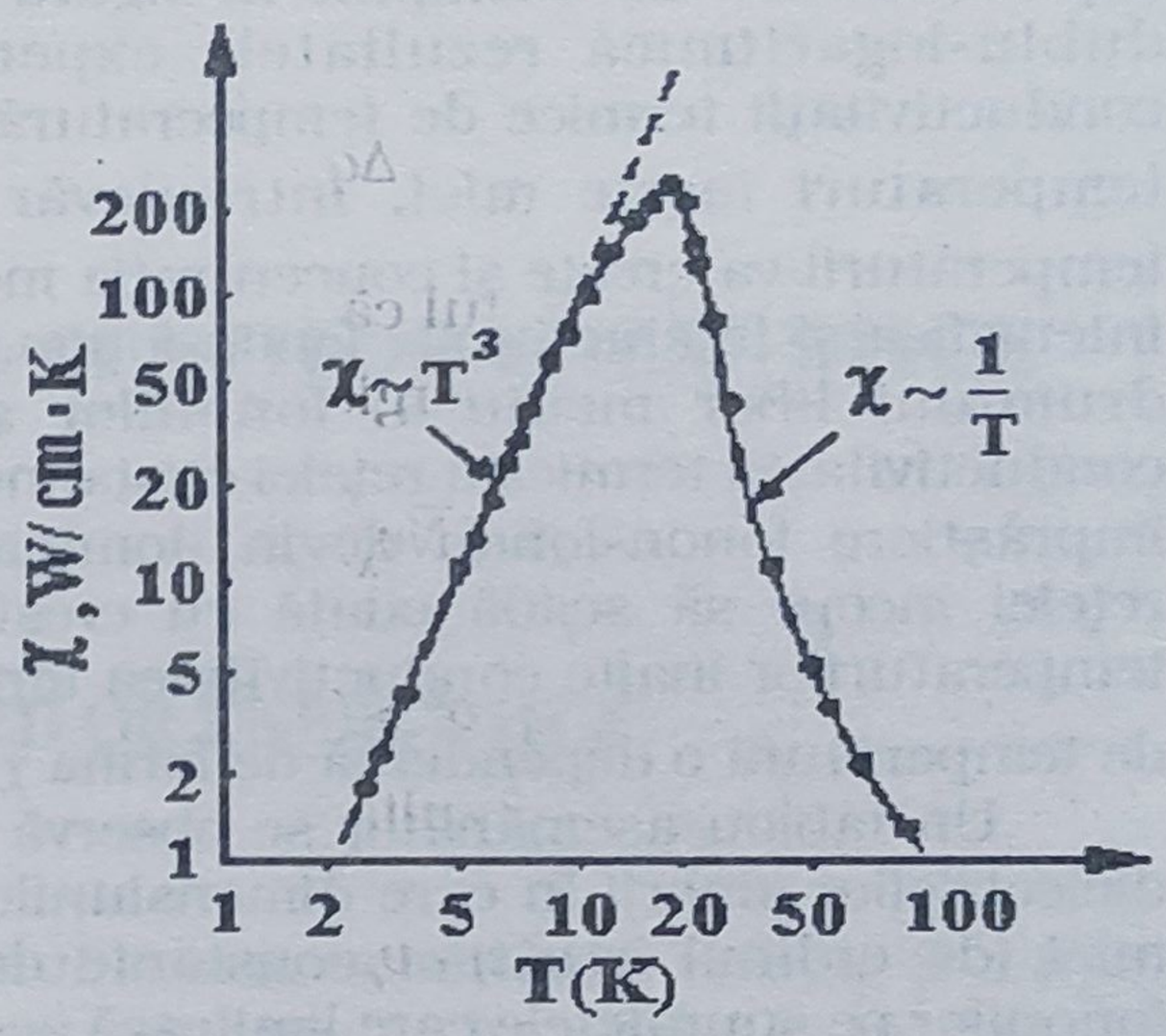


Fig.4.13. Conductivitatea termică în fucţie de temperatură pentru cristalele pure de NaF.

La temperaturi scăzute (mai mici decât temperatura Debye), concentraţia fononilor scade rapid odată cu temperatura T şi ca urmare drumul liber mediu al fononilor va creşte foarte mult, atingând valori comparabile cu dimensiunile cristalelor când $T \leq (T_D/20)$. Cum feţele

cristalului reflectă slab fononii, scăderea în continuare a temperaturii nu va mai determina o diminuare a drumului liber mediu l_f, care va fi acum limitat numai de dimensiunile cristalului. În acest caz dependenţa de temperatură va fi determinată numai de dependenţa căldurii specifice C_v de temperatura T. Cum în domeniul temperaturilor coborâte $C_v \approx T^3$, rezultă că şi conductivitatea termică a reţelei va fi proporţională cu T^3, adică,

$$\chi \approx T^3 .$$

Aceste raţionamente sunt confirmate calitativ de măsurătorile experimentale. Ca exemplu, în figura 4.13 sunt prezentate în scală dublu-logaritmică rezultatele experimentale pentru dependenţa conductivităţii termice de tempeeratură în cazul cristalelor de NaF. La temperaturi foarte mici, într-adevăr $\chi \approx T^3$. Odată cu creşterea temperaturii va creşte şi concentraţia medie a fononilor, $\bar{N}$, şi deci se vor intensifica şi interacţiunile fonon-fonon, fapt care determină o scădere a drumului liber mediu al fononilor şi în consecinţă va scădea şi conductivitatea termică a reţelei cristaline. În momentul când procesele de împrăştiere fonon-fonon devin dominante, conductivitatea termică a reţelei începe să scadă odată cu creşterea temperaturii. În domeniul temperaturilor înalte conductivitatea termică a reţelei prezintă în funcţie de temperatură o dependenţă de forma $\chi \approx T^{-1}$.

Un tablou asemănător se observă şi în cazul semiconductorilor şi dielectricilor amorfi în care dimensiunile regiunilor ordonate sunt foarte mici (de ordinul a câteva constante de reţea cristalină). Împrăştierea fononilor pe suprafeţele care limitează aceste regiuni ordonate ar trebui să predomine practic la toate temperaturile şi deci, în acest caz, l_f nu ar trebui să depindă de temperatura T. Din aceste motive coeficientul conductivităţii termice a acestor materiale ar trebui să fie proporţional cu T^3 în domeniul temperaturilor coborâte şi să nu depindă de T la temperaturi înalte. Aceste raţionamente sunt confirmate de măsuratorile experimentale.

CAPITOLUL V

STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE

5.1. FORMAREA BENZILOR ENERGETICE

Fiecare electron din atomul liber are o anumită energie şi ocupă un nivel energetic discret conform principiului lui Pauli. În corpul solid, datorită interacţiunii dintre atomi, nivelele energetice discrete ale electronilor se desfac în benzi energetice. Structura de benzi a energiei electronilor în corpul solid se poate înţelege uşor din considerente fizice simple. În acest scop să presupunem că apropiem trei atomi de Li. Atomul izolat de Li are structura electronică $1s^2 2s^1$, iar nivelele energetice pentru cei trei atomi de Li izolaţi sunt reprezentate în figura 5.1. Cum fiecare nivel energetic în sistemul format din trei atomi de Li se repetă de trei ori rezultă că fiecare nivel este triplu degenerat. Dacă apropiem cei trei atomi până la distanţe comparabile cu distanţa interatomică din cristalul de Li, datorită interacţiunii, degenerarea se va ridica. Astfel, fiecare nivel triplu degenerat se va despica în trei subnivele, ca în figura 5.2, unde este prezentată structura benzilor energetice pentru un sistem format din trei atomi de Li în interacţiune. Distanţa energetică dintre subnivelele care provin de la acelaşi nivel atomic este foarte mică în comparaţie cu distanţa dintre nivelele 1s şi 2s. În cazul general, când avem un sistem format din N atomi

de Li, fiecare din nivelele energetice 1s şi 2s va avea gradul de degenerare N şi, datorită interacţiunii, se va despica în benzi energetice formate din câte N subnivele.

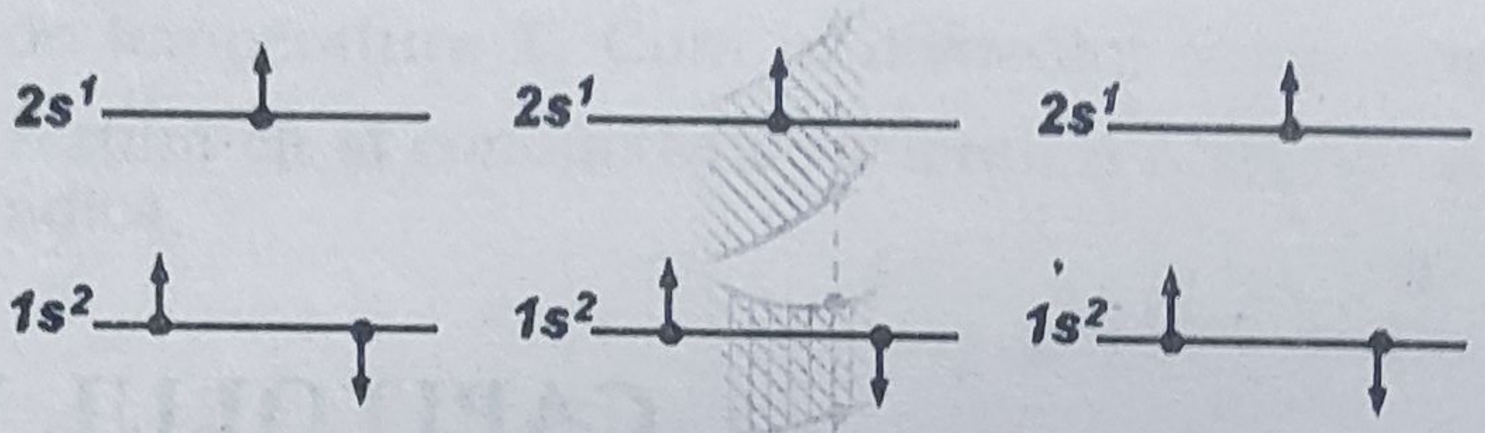
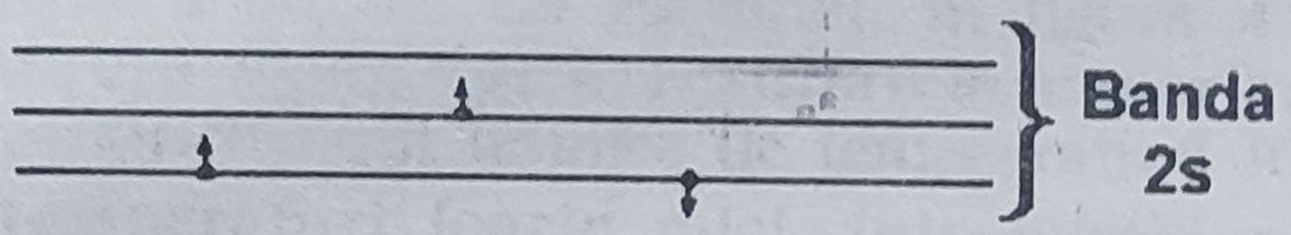


Fig.5.1.Nivelele energetice discrete şi ocuparea cu electroni în cazul a trei atomi de Li izolaţi.



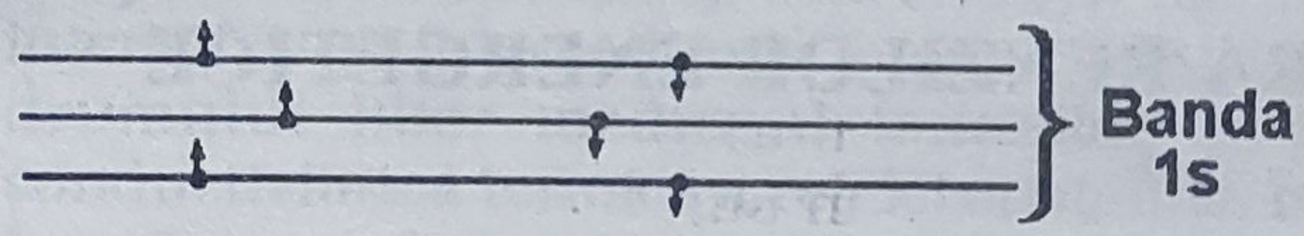


Fig.5.2. Formarea benzilor energetice în cazul interacţiunii a trei atomi de Li.

Prin urmare, fiecărui nivel energetic discret din atomul liber îi va corespunde în solidul format din mai mulţi atomi o bandă energetică permisă, formată din subnivele energetice care sunt ocupate cu electroni conform principiului lui Pauli. În cazul cristalului de Li se obţine o bandă 1s complet ocupată cu electroni şi o bandă 2s ocupată parţial. Aceasta este situaţia tipică la metale când benzile energertice permise, complet ocupate cu electroni, sunt urmate de o bandă ocupată parţial sau când o bandă ocupată se suprapune peste o bandă liberă.

Banda energetică care rezultă în urma despicării nivelelor energetice ale atomilor poartă denumirea de *bandă energetică permisă*. Electronii în solid pot avea energii numai în interiorul benzilor energetice permise. Banda energetică care se formează prin despicarea nivelelor energetice ale electronilor de valenţă se numeşte *bandă de valenţă*. Nivelele energetice ale atomului, care nu sunt ocupate cu electroni în starea fundamentală, în urma despicării, vor forma una sau mai multe benzi energetice libere. Cea mai coborâtă dintre benzile energetice libere se numeşte *bandă de conducţie*. Banda de valenţă este separată de banda de conducţie printr-un interval energetic interzis care se numeşte *bandă energetică interzisă*.

O situaţie mai deosebită o găsim în cazul elementelor din grupa a IV-a, de exemplu la C, Si, şi Ge, care nu sunt metale, aşa cum ar rezulta

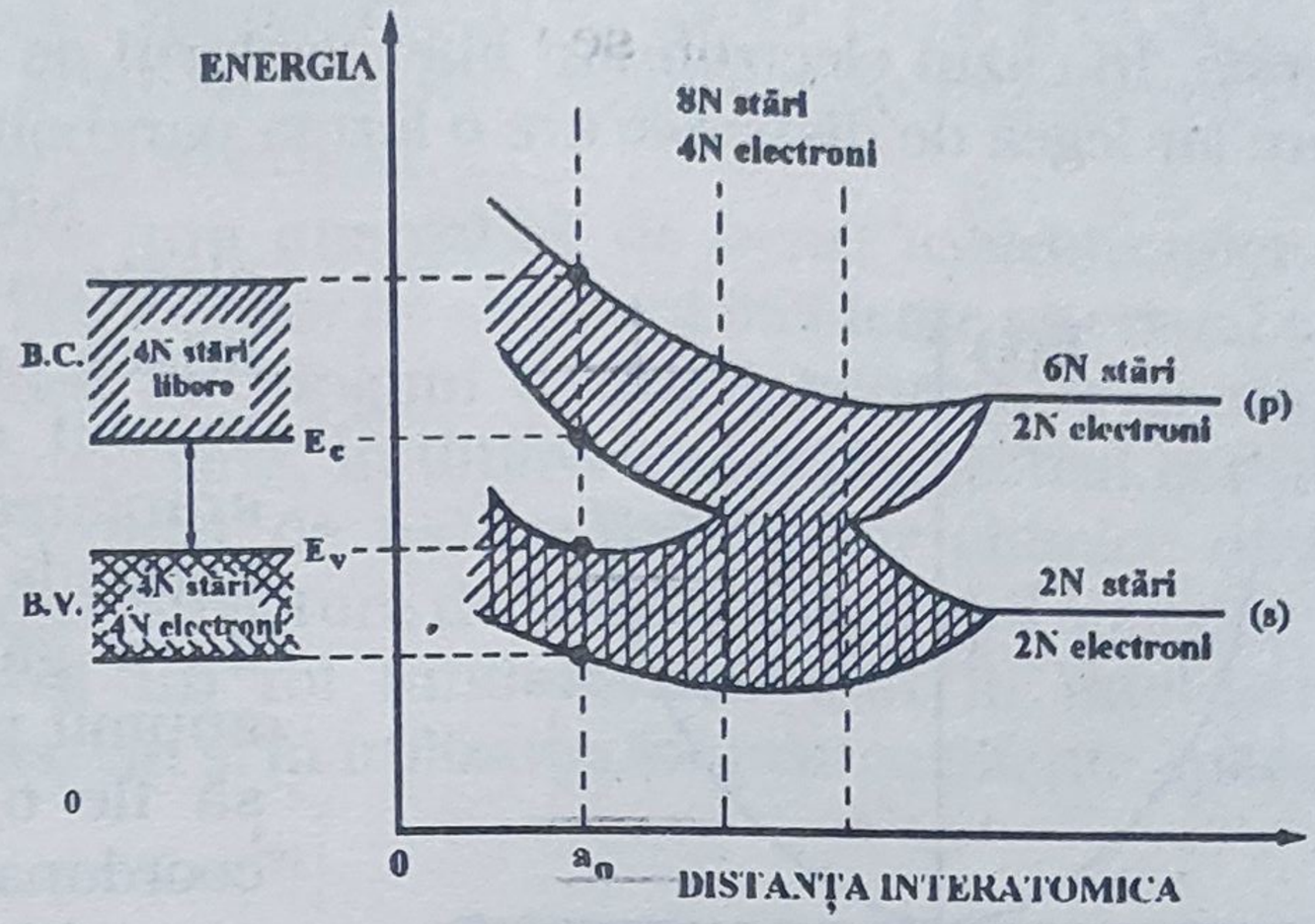


Fig.5.3.Formarea benzilor energetice în cazul semiconductorilor din grupa a IV-a când benzile s şi p interacţionează.

din ocuparea cu electroni a nivelelor atomice, ci izolatori sau semiconductori. Acest lucru se explică prin suprapunerea şi despicarea benzilor s şi p (2s şi 2p pentru C, 3s şi 3p pentru Si şi 4s şi 4p pentru Ge), odată cu apropierea atomilor, în aşa fel încât banda superioară (banda de conducţie) să conţină 4N stări libere, iar banda inferioară (banda de valenţă) să aibă 4N electroni de valenţă în cazul unui cristal format din N atomi.(fig.5.3).

Conform ipotezei lui de Broglie, electronul liber, cu impulsul $p = m_o v$ (m_o -masa electronului liber, v-viteza electronului), i se poate asocia lungimea de undă $\lambda = h/p$, unde h este constanta lui Planck. Astfel, impulsul electronului se poate exprima sub forma,

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{h}{2\pi} = \hbar k \quad ,$$

unde $\hbar = h/2\pi$, iar mărimea $k = 2\pi/\lambda$, se numeşte *număr de undă*. Cum impulsul este o mărime vectorială rezulta că în general putem scrie,

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \qquad (5.1.1)$$

iar $\vec{k}$ se numeşte *vector de undă*. Ţinând cont de relaţia (5.1.1), energia electronului se poate scrie sub forma,

$$E = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m_o} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^{\,2}}{2m_o} \quad . \qquad (5.1.2)$$

Dependenţa energiei de vectorul de undă $\vec{k}$ se numeşte *lege de dispersie*. În cazul electronului liber vectorul de undă $\vec{k}$ poate lua orice valoare iar legea de dispersie are o forma parabolică (fig.5.4).

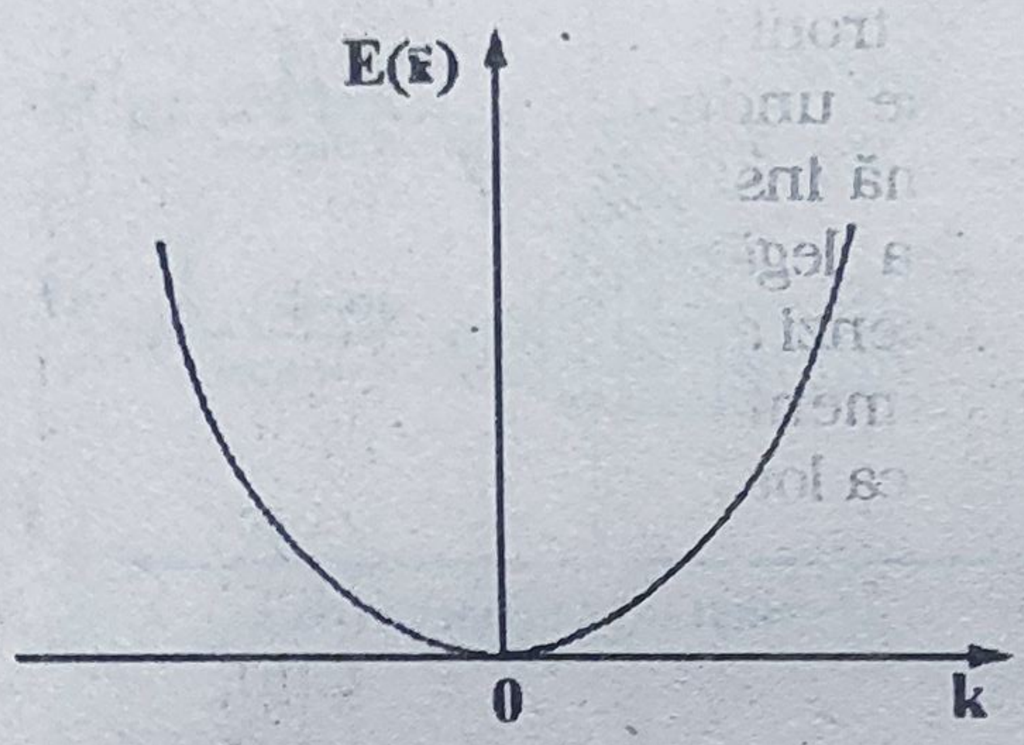


Fig.5.4. Dependenţa parabolică a energiei electronului liber.

Altfel stau lucrurile pentru electronul din cristal care se mişcă în câmpul periodic al reţelei cristaline, cauzat de aranjarea periodică a atomilor în nodurile reţelei. Probabilitatea de a găsi electronul într-un anumit punct din cristal trebuie să fie o funcţie periodică de coordonata x, deoarece poziţiile care diferă între ele printr-un multiplu de constanta a a reţelei sunt egal probabile. Diferite vor fi numai probabilităţile de a găsi electronul în limitele aceleiaşi perioade a reţelei cristaline. Periodicitatea potenţialului cristalin determină nu numai caracterul de benzi al spectrului energetic al electronilor în cristal, ci va modifica şi relaţia de dispersie care în cazul electronului liber are forma simplă (5.1.2).

Încă de la început subliniem faptul că proprietăţile fizice ale cristalelor sunt determinate în mod esenţial de spectrul energetic al purtătorilor de sarcină. Multe din fenomenele fizice sunt cauzate de mişcarea electronilor în câmpul periodic al reţelei cristaline sau de împrăştierea lor pe oscilaţiile termice ale atomilor din nodurile reţelei cristaline.

Astfel, proprietăţile electrice, magnetice, galvanomagnetice, optice, etc. ale dielectricilor, semiconductorilor, sau metalelor sunt strâns legate de caracterul spectrului energetic al purtătorilor de sarcină şi de geometria suprafeţelor izoenergetice cât şi de particularităţile oscilaţiilor termice ale atomilor sau de legea de dispersie a acestor oscilaţii. Dată fiind importanţa acestei probleme pentru înţelegerea fenomenelor fizice care au loc în cristale în acest capitol vom analiza principalele aspecte legate de spectrul energetic al purtătorilor de sarcină în cristal.

Atât spectrul energetic al electronilor cât şi forma suprafeţelor izoenergetice pot fi interpretate mai clar din punct de vedere fizic dacă sunt analizate nu în spaţiul real ci în spaţiul reţelei reciproce a cristalelor. Evident, atât spectrul energetic al electronilor cât şi forma suprafeţelor izoenergetice vor depinde substanţial de simetria cristalelor. Dacă se ţine

cont de simetria spaţială a cristalelor şi de natura ondulatorie a purtătorilor de sarcină, atunci spaţiul reţelei reciproce poate fi împărţit în zone pe frontierele cărora sunt satisfăcute condiţiile de interferenţă ale undelor scurte care se propagă în cristal.

Prin urmare, atât structura energetică de benzi a electronilor în cristale cât şi împrăştierea fasciculelor de electroni incidente pe cristal sau a radiaţiilor electromagnetice cu lungimi de undă scurte, de exemplu razele X, au o natură fizică comună. În ultimă instanţă spectrul benzilor energetice este direct determinat de natura legăturilor chimice dintre atomii care formează cristalul. Structura de benzi a spectrului energetic al electronilor în cristal joacă un rol fundamental atât în înţelegerea fenomenelor fizice care au loc cât şi în utilizarea lor pentru diferite aplicaţii practice.

5.2. ELECTRONII ÎN CÂMPUL PERIODIC AL REŢELEI CRISTALINE IDEALE

Pentru început să analizăm comportarea electronilor într-un cristal ideal. Aşa cum se ştie din teoria clasică a conductivităţii electrice în metale, cristalul se poate reprezenta sub forma unei reţele cristaline în nodurile căreia se află ioni, care sunt scufundaţi într-un gaz de electroni. Vom considera un cristal ideal, adică un cristal în care reţeaua cristalină este periodică, nu conţine impurităţi, iar ionii din nodurile reţelei cristaline nu se deplasează din poziţiile de echilibru. În aceste condiţii, studiul mişcării purtătorilor de sarcină în reţeaua cristalină se reduce la a analiza influenţa câmpului periodic al reţelei asupra mişcării electronului.

Aşa cum se ştie electronul este o particulă cuantică iar comportarea lui trebuie descrisă cu ajutorul reprezentărilor din mecanica cuantică. În acest scop este util să ne reamintim câteva idei fundamentale din mecanica cuantică.

Mai întâi să remarcăm faptul că datorită proprietăţilor corpusculare şi ondulatorii nu putem determina univoc poziţia şi traiectoria electronului. Conform relaţiei de incertitudine a lui Heisenberg, $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$, coordonata şi impulsul electronului pot fi determinate simultan cu o precizie până la constanta lui Planck.

Formal, trecerea de la macanica cuantică la mecanica clasică se poate face dacă se consideră $\hbar \dashrightarrow 0$. În aceste condiţii impreciziile în

determinarea coordonatei Δx şi a impulsului Δp pot fi simultan egale cu zero şi astfel putem preciza traiectoria pe care se mişcă particula. Din relaţia de incertitudine mai rezultă şi faptul că particula cuantică nu poate fi localizată (oprită) într-un anumit punct din spaţiu deoarece în momentul opririi (p=0) $\Delta p = 0$, iar conform inegalităţii lui Heinsenberg, particula ar trebui să fie complet delocalizată, adică $\Delta x = \infty$.

Din aceste motive în mecanica cuantică se introduc reprezentările statistice pentru a descrie comportarea electronului. În cadrul unei astfel de formulări a problemei noi putem vorbi doar de o "comportare probabilă" a electronului, descrisă de o anumită funcţie $\psi(x,t)$, care se numeşte *funcţie de undă a electronului*. Această funcţie va caracteriza probabilitatea de a găsi electronul la momentul t în punctul de coordonată x a spaţiului. Dacă mişcarea electronului este descrisă printr-o undă atunci pătratul amplitudinii, $|\psi(x,t)|^2 = \psi(x,t)\cdot\psi^*(x,t)$, va caracteriza intensitatea ei într-un punct dat şi va fi o măsură a probabilităţii de a găsi electronul în acest punct la un moment dat. Astfel, pentru a găsi densitatea de probabilitate trebuie să înmulţim funcţia $\psi(x,t)$ cu funcţia complex-conjugată ei $\psi^*(x,t)$. Cum $\psi(x,t)\cdot\psi^*(x,t)\,dx$ reprezintă probabilitatea de a găsi particula în intervalul de la x la $x+dx$ în momentul t şi cum probabilitatea totală de a găsi particula într-un anumit punct din spaţiu la momentul t este un eveniment cert rezultă că,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t)\cdot\psi(x,t)\,dx = 1 \quad . \tag{5.2.1}$$

Aşa cum am văzut mai sus, nu putem descrie comportarea electronului cu ajutorul unei traiectorii care să rezulte din ecuaţiile mecanicii clasice şi am introdus funcţia de undă $\psi(x,t)$. Mai departe, ar fi natural să introducem şi o anumită ecuaţie, echivalentă cu ecuaţiile lui Newton, şi care să ofere o "reţetă" de a găsi funcţiile de undă $\psi(x,t)$ pentru diferite probleme din domeniul fizicii solidului. După cum se ştie, o astfel de ecuaţie a fost propusă de Schrödinger în anul 1926 ca un postulat al mecanicii cuantice.

Variaţia în timp a funcţiei de undă este descrisă de ecuaţia temporală Schrödinger,

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\,\psi \tag{5.2.2}$$

unde $\hat{H}$ este operatorul energiei totale şi care, prin analogie cu mecanica clasică, se mai numeşte şi hamiltonian.

În cazul unei particule din spaţiul liber, hamiltonianul este format din suma dintre operatorul energiei cinetice $\hat{T}$ şi operatorul energiei potenţiale $\hat{V}$,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar}{2m} \cdot \nabla^2 + \hat{V} \qquad (5.2.3)$$

Aşa cum rezultă din ecuaţia Schrödinger (5.2.2), în rezolvarea ei avem de-a face, spre deosebire de fizica clasică, cu operatori.

Printr-un operator, de exemplu $\hat{L}$, înţelegem reprezentarea simbolică a unei acţiuni asupra funcţiei $V_1(x)$, pentru a obţine o altă funcţie $V_2(x)$, adică

$$\hat{L}\, V_1(x) = V_2(x) .$$

În mecanica cuantică, pentru a reprezenta diferite mărimi, sunt utilizaţi numai operatorii lineari hermitieni. Operatorul $\hat{L}$ este linear dacă este satisfacută relaţia,

$$\hat{L}\left[a\, V_1(x) + b\, V_2(x)\right] = a\,\hat{L}\, V_1(x) + b\,\hat{L}\, V_2(x) \quad ,$$

unde a şi b sunt nişte constante iar $V_1(x)$ şi $V_2(x)$ sunt funcţii de coordonata x. Un operator linear este hermitian (sau autoconjugat) dacă satisface proprietatea,

$$\int V^*(x)\,\hat{L}\, V(x)\, dx = \int V(x)\,\hat{L}^*\, V^*(x)\, dx \quad ,$$

unde $\hat{L}^*$ este operatorul complex-conjugat al operatorului $\hat{L}$ şi se obţine prin schimbarea semnului din faţa unităţii imaginare. Operaţiile cu operatori satisfac regulile simple din algebră. De exemplu, operatorul sumă $\hat{S}$ a doi operatori $\hat{A}$ şi $\hat{B}$ se scrie sub forma $\hat{S} = \hat{A} + \hat{B}$, adică $\hat{S}V(x) = \hat{A}V(x) + B\,V(x)$. La fel, operatorul produs $\hat{P} = \hat{A}\,\hat{B}$, dacă $\hat{P}\,V(x) = \hat{A}\,\hat{B}\,V(x)$. Produsul operatorilor depinde de ordinea factorilor. Astfel, dacă $\hat{P}' = \hat{B}\,\hat{A}$, atunci $\hat{P} \neq \hat{P}'$. Se spune că în acest caz operatorii nu comută. În cazul când $\hat{P} = \hat{P}'$ sau $\hat{A}\,\hat{B} = \hat{B}\,\hat{A}$, operatorii sunt comutativi. Se poate arăta că în multe situaţii practice pot fi alese astfel de funcţii $V(x)$ care în urma acţiunii asupra lor cu un operator $\hat{L}$ să se obţină aceeaşi funcţie înmulţită cu o constantă L, adică

$$\hat{L}\,V(x) = L\,V(x) \quad . \tag{5.2.4}$$

În acest caz funcţiile $V(x)$ se numesc funcţii proprii ale operatorului $\hat{L}$, iar constantele L se numesc valori proprii ale operatorului $\hat{L}$. Dacă fiecărei funcţii proprii îi corespunde o singură valoare proprie, atunci starea caracterizată de aceste mărimi este nedegenerată. Dacă unei anumite valori proprii îi corespund g funcţii proprii atunci starea corespunzătoare este degenerată, având gradul de degenerare egal cu g. Aparatul matematic al mecanicii cuantice pune în evidenţă următoarele proprietăţi ale funcţiilor proprii pentru operatorii hermitieni:

- funcţiile proprii ale stărilor nedegenerate sunt ortogonale, adică

$$\int \psi_n^*(x)\,\psi_m(x)\,dx = \begin{cases} o & dacă \quad n \neq m \\ 1 & dacă \quad n = m \end{cases}$$

- funcţiile proprii formează un sistem complet de funcţii.

Asta înseamnă că poate fi descompusă în serie după aceste funcţii orice funcţie $\psi(x)$, din aceeaşi clasă, adică,

$$\psi(x) = \sum_n a_n \psi_n(x)$$

unde $\psi_n(x)$ sunt funcţii proprii;

- valorile proprii ale operatorilor hermitieni sunt reale.

În afară de postulatul cu privire la ecuaţia lui Schrödinger, mecanica cuantică mai utilizează alte câteva postulate pentru a descrie comportarea electronilor cu ajutorul funcţiei de undă.

- Principiul superpoziţiei. Dacă un sistem cuantic se poate afla în stările descrise de funcţiile de undă $\psi_1(x,t)$ şi $\psi_1(x,t)$, atunci el se poate afla şi în starea descrisă de funcţia de undă $\psi(x,t) = a\,\psi_1(x,t) + b\,\psi(x,t)$, unde a şi b sunt nişte constante. Principiul superpoziţiei ne pemite să reprezentăm orice funcţie sub forma unei descompuneri în serie după funcţiile proprii ale unui operator hermitian.
- Principiul corespondenţei. Fiecărei mărimi clasice L în mecanica cuantică îi corespunde operatorul linear hermitian (autoconjugat) $\hat{L}$. Între aceşti operatori există aceleaşi relaţii ca între mărimile clasice.

- Postulatul cu privire la valoarea medie a unei mărimi fizice. Valoarea medie a unei mărimi fizice L din starea cu funcţia de undă $\psi(x)$ este dată de relaţia,

$$< L > = \int \psi^*(x,t)\,\hat{L}\,\psi(x,t)\,dx \quad .$$

Cum operatorul $\hat{L}$ este un operator hermitian rezultă că va fi adevarată şi relaţia,

$$< L > = \int \psi(x,t)\,\hat{L}^*\psi^*(x,t)\,dx \quad .$$

Din aceste relaţii rezultă că valoarea medie a oricărei mărimi fizice, care poate fi măsurată experimental, în mecanica cuantică se poate reprezenta cu ajutorul funcţiei de undă.

Mărimile fizice L vor avea numai acele valori care conţin spectrul operatorului $\hat{L}$, unde prin spectrul operatorului se înţelege mulţimea valorilor proprii ale operatorului L. Acest postulat arată că între mărimile fizice calculate şi cele măsurate nu există divergenţe.

Dacă energia potenţială din ecuaţia Schrödinger (5.2.2) nu depinde de timp atunci funcţia de undă se poate scrie sub forma,

$$\psi(x,t) = \psi_o(x)\cdot f(t) \quad , \tag{5.2.5}$$

şi, introducând această relaţie în (5.2.2), obţinem

$$i\hbar\cdot\frac{1}{f}\cdot\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\psi_o(x)}\,\hat{H}\,\psi_o(x) = E \tag{5.2.6}$$

şi cum membrul stâng din (5.2.6) depinde numai de timpul t, iar membrul drept numai de coordonata x, rezultă că E este o constantă de separare a variabilelor x şi t şi membrul drept al relaţiei (5.2.6) se poate scrie sub forma,

$$\hat{H}\,\psi_o = E\,\psi_o(x) \quad . \tag{5.2.7}$$

Astfel, conform celor arătate mai sus, E este valoarea proprie a hamiltonianului, adica energia totală, iar $\psi_o(x)$ este funcţia proprie a aceluiaşi operator. Soluţia ecuaţiei (5.2.6), pentru funcţia f(t), are forma unei unde,

$$f(t) = A\cdot\exp\left(-t\cdot\frac{E}{\hbar}\cdot t\right) \quad . \tag{5.2.8}$$

Dacă se determină mulţimea tuturor valorilor posibile ale energiei E, atnci se spune că se determină spectrul energetic al sistemului de particule. Din (5.2.5) şi (5.2.8) rezultă imediat că,

$$|\psi(x)|^2 = |\psi_o(x)|^2 \cdot |f(t)|^2 = |\psi_o(x)|^2 \cdot A^2 \quad , \qquad (5.2.9)$$

şi deci, în acest caz, densitatea de probabilitate nu depinde de timp, iar stările sistemului sunt staţionare. Din aceste motive, ecuaţia (5.2.7) se mai numeşte şi *ecuaţia staţionară Schrödinger*. În continuare vom analiza câteva cazuri particulare simple.

a) ELECTRONUL LIBER.

În acest caz $\hat{V}(x) = 0$ şi ecuaţia Schrödinger (5.2.7) va avea forma,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_o}\nabla^2\psi_o = E\psi_o \quad , \qquad (5.2.10)$$

iar soluţia ei va fi de forma unei unde plane,

$$\psi_o = A \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad ,$$

unde m_o este masa electronului liber, iar

$$k = \frac{1}{\hbar}\cdot\sqrt{2m_o E} \quad . \qquad (5.2.11)$$

Cum $\psi_o \cdot \psi_o = const.$ rezultă că probablitatea de a găsi electronul în orice punct din spaţiu este aceeaşi. În plus, mai remarcăm faptul că energia electronului liber este,

$$E = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2\,m_o} \quad , \qquad (5.2.12)$$

adică electronul prezintă un spectru continuu al energiei în funcţie de vectorul de undă $\vec{k}$.

b) ELECTRONUL ÎN GROAPA DE POTENŢIAL INFINITĂ.

Energia potenţială a electronului, în acest caz, este definită prin relaţia (fig.5.5),

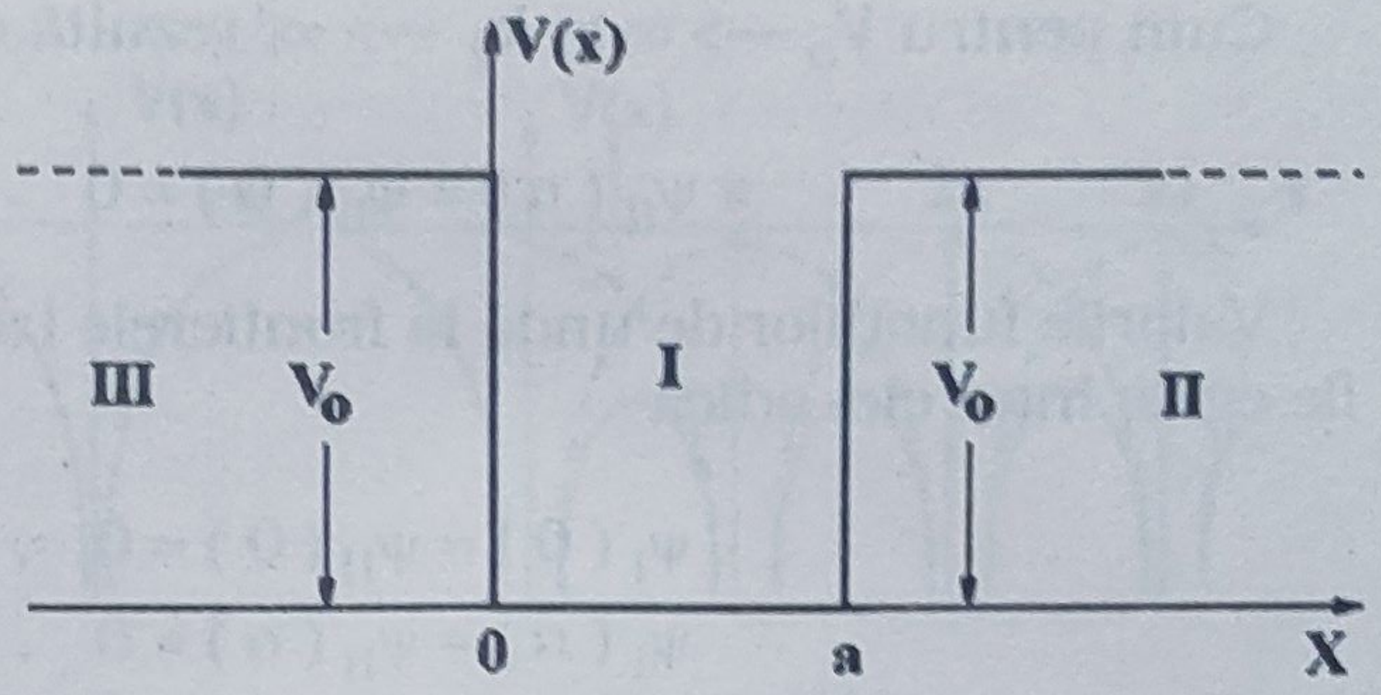


Fig.5.5 Energia potenţială a electronului este aproximată printr-o groapă de potenţial dreptunghiulară cu lărgimea a şi înălţimea $V_o \to \infty$

$$V(x) = \begin{cases} V_o & , \ pentru \ x < 0 \\ 0 & , \ pentru \ 0 < x < a \\ V_o & , \ pentru \ x > a \end{cases} , \qquad (5.2.13)$$

unde $V_o \longrightarrow \infty$. Pentru regiunea I (fig.5.5), ecuaţia Schrödinger va avea forma (5.2.10), iar în cazul unidimensional soluţia ei, sub forma cea mai generală, va fi

$$\psi_1(x) = a_1 \sin k_1 x + b_1 \cos k_1 x \ . \qquad (5.2.14)$$

unde

$$k_1 = \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{2m_o E} \ .$$

Pentru regiunea II, ecuaţia Schrödinger va fi,

$$\frac{d^2\psi}{d\psi^2} + \frac{2m_o}{\hbar^2} \cdot (E - V_o)\psi = 0 \ , \qquad (5.2.15)$$

şi va avea soluţia,

$$\psi_{II}(x) = a_2 \exp(k_2 x) + b_2(-k_2 x) \ , \qquad (5.2.16)$$

unde vectorul de undă,

$$k_2 = \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{2m_o(V_o - E)} \ . \qquad (5.2.17)$$

Din condiţia $V_o \longrightarrow \infty$, rezultă că $a_2 = 0$, deoarece ψ_{II} este o funcţie finită. Astfel, în afara gropii de potenţial, funcţia de undă va fi,

$$\psi_{II}(x) = b_2 \exp(-k_2 x) \ .$$

Cum pentru $V_o \longrightarrow \infty$ şi $k_2 \longrightarrow \infty$, rezultă că,

$$\psi_{II}(a) = \psi_{II}(0) = 0 \quad .$$

Valorile funcţiilor de undă la frontierele barierei de potenţial trebuie să fie egale între ele, adică

$$\begin{aligned} \psi_I(0) &= \psi_{II}(0) = 0 \quad , \\ \psi_I(a) &= \psi_{II}(a) = 0 \quad . \end{aligned} \tag{5.2.18}$$

Astfel, din (5.2.14) şi (5.2.18) rezultă $b_1 = 0$ şi $k_1 a = \pm n\pi$. Prin urmare,

$$k_1 = \pm \frac{\pi}{a} \cdot n \qquad şi \qquad E = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2 m_o} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m_o a^2} \cdot n^2 \quad , \tag{5.2.19}$$

unde n=1,2,3,..... Din această relaţie se poate remarca că pentru energia E nu sunt permise toate stările ci numai acelea pentru care vectorul de undă $k_1 = \pm \frac{\pi}{a} \cdot n$. Rezultatul important, obţinut de noi în cazul acestui exemplu simplu, constă în faptul că în loc de spectrul continuu al energiei noi am obţinut un *spectru discret* al nivelelor energetice.

În continuare, dacă generalizăm această problemă şi considerăm cazul unui sistem periodic de gropi potenţiale vom constata că nivelele energetice discrete, obţinute în cazul unei singure gropi de potenţial, se desfac în benzi energetice cu subnivele permise, care sunt separate între ele prin intervale energetice interzise.

c) MIŞCAREA ELECTRONULUI ÎNTR-UN SISTEM PERIODIC DE GROPI POTENŢIALE UNIDIMENSIONALE.

Aşa cum se ştie, în cazul unui atom izolat se poate considera că energia potenţială a electronului are forma unei hiperbole (fig.5.6). În cristal, evident, se vor succeda periodic astfel de hiperbole, aşa cum se arată prin curbele punctate în figura 5.6b, pentru un şir unidimensional de atomi. Datorită sumării potenţialelor cât şi medierii câmpurilor interne, barierele de potenţial din interiorul cristalului vor avea o forma aproximativă ca cea reprezentată prin curbele pline din figura 5.6b. Caracteristica esenţială a potenţialului $V(x)$ cât şi rezolvarea ecuaţiei Schrödinger, chiar şi în cazul unidimensional este o problemă destul de complicată.

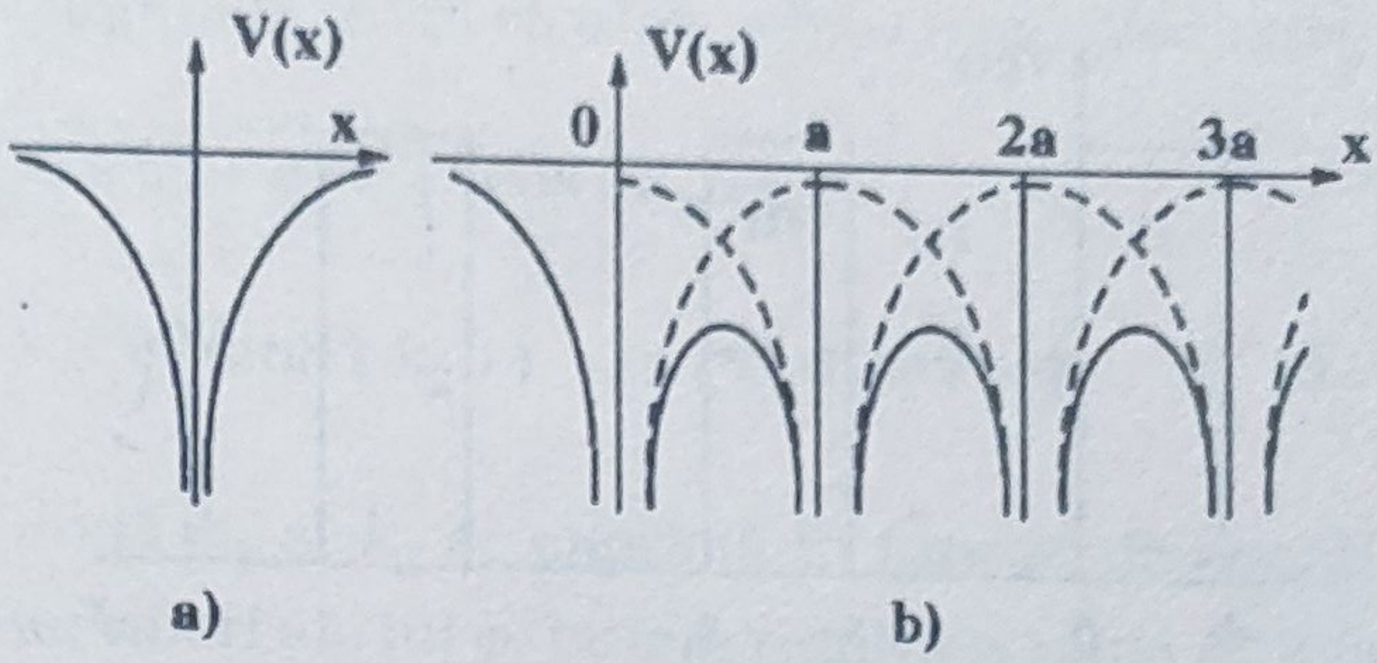


Fig.5.6. Forma energiei potenţiale în cazul unui atom liber (a) şi în cazul unei reţele cristaline unidimensionale (b).

Din aceste motive vom alege pentru $V(x)$ o formă foarte simplă care constă dintr-o succesiune periodică de bariere de potenţial dreptunghiulare (modelul Krönig-Penney). Lărgimea acestor bariere o vom nota cu b, înălţimea lor cu V_o, iar lărgimea gropilor de potenţial o vom nota cu a. Astfel, mărimea $c = a + b$ va reprezenta perioada cristalului unidimensional în cadrul modelului considerat (fig.5.7). Pentru simplitate, vom preciza încă de la început că energia electronului, care se află într-un astfel de câmp potenţial periodic, este mai mică decât înălţimea barierelor, adică $E < V_o$.

Pentru regiunea I ($0 < x < a$) ecuaţia Schrödinger are forma (5.2.10), iar soluţia ei va fi,

$$\psi_I(x) = a_1 \exp\left(ik_1 x\right) + b_1 \exp\left(-ik_1 x\right) \quad , \qquad (5.2.20)$$

unde acum,

$$k_1 = \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{2m_o E} \quad , \qquad (5.2.21)$$

iar a_1 şi b_1 sunt nişte constante. Pentru regiunea II, ecuaţia Schrödinger va avea forma (5.2.12), iar soluţia ei se poate scrie sub forma,

$$\psi_{II}(x) = a_2 \exp\left[ik_2 x\right] + b_2 \exp\left[-ik_2 x\right] \quad , \qquad (5.2.22)$$

unde,

$$k_2 = \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{2m_o (V_o - E)} \, , \qquad (5.2.21')$$

iar a_2 şi b_2 sunt nişte constante. Cum toate celulele elementare ale cristalului sunt identice rezultă ca şi probabilitatea de a găsi electronul într-un anumit punct din interiorul lor, este aceeaşi şi deci $\psi \cdot \psi^*$ trebuie să fie o funcţie periodică cu o perioadă care coincide cu perioada reţelei

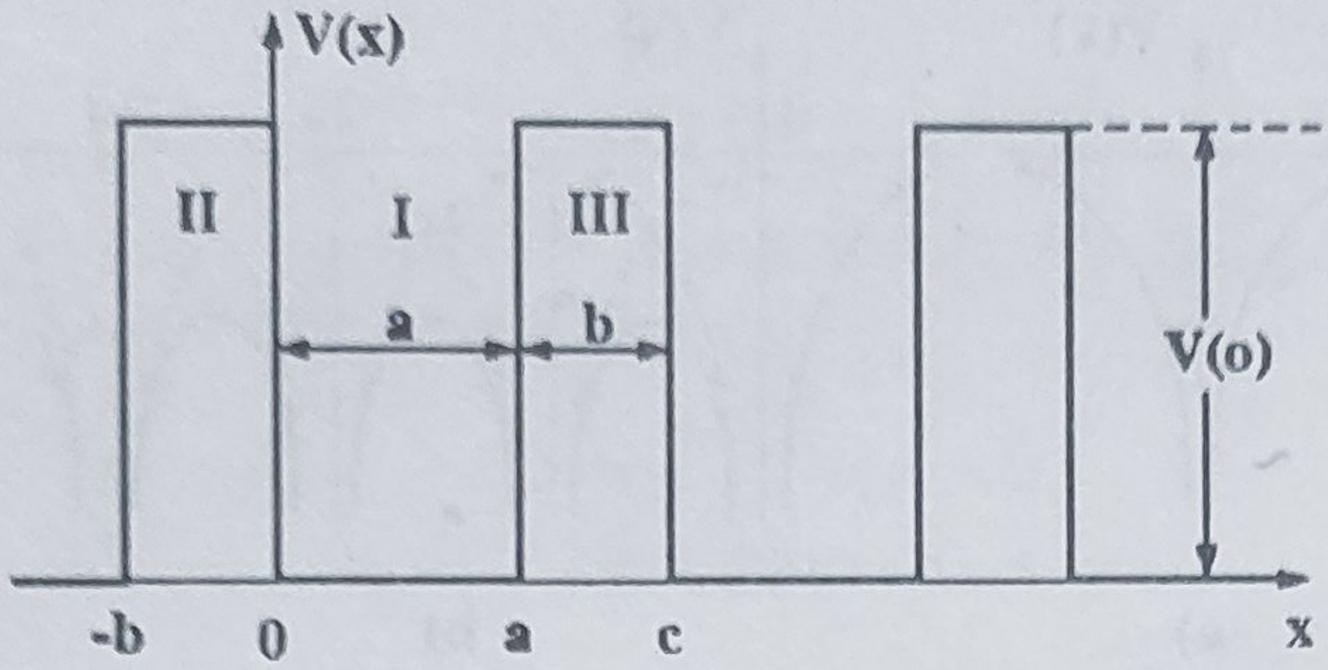


Fig.5.7.Aproximarea energiei potenţiale a electronului in cristal în cadrul modelului unidimensional Krönig-Penney.

cristaline. De aici rezultă că şi valorile funcţiei de undă în punctele corespunzătoare ale celulelor elementare vecine, se vor deosebi numai printr-un factor de fază, adică,

$$\psi(x+c) = e^{i\varphi} \cdot \left\{ a_2 \exp\left[k_2 (x-c) \right] + b_2 \exp\left[-k_2 (x-c) \right] \right\} . \quad (5.2.23)$$

Constantele a_1, b_1, a_2 şi b_2 se determină din condiţiile de continuitate pentru funcţiile ψ_I, ψ_{II} şi ψ_{III} şi a derivatelor lor la frontierele x=0 şi respectiv, x=a, adică

$$\psi_I \Big|_{x=o} = \psi_{II} \Big|_{x=o} \quad ; \quad \frac{d\psi_I}{dx} \Big|_{x=o} = \frac{d\psi_{II}}{dx} \Big|_{x=o} ; \qquad (5.2.24)$$

$$\psi_{II} \Big|_{x=a} = \psi_{III} \Big|_{x=a} \quad ; \quad \frac{d\psi_{II}}{dx} \Big|_{x=a} = \frac{d\psi_{III}}{dx} \Big|_{x=a} .$$

Înlocuind în aceste relaţii expresiile pentru funcţiile de undă ψ_I, ψ_{II} şi ψ_{III}, obţinem un sistem de patru ecuaţii, cu necunoscutele a_1, b_1, a_2 şi b_2 .

$$\begin{cases} a_1 + b_1 = a_2 + b_2 \ ; \\ ik_1 a_1 - ik_1 b_1 = k_2 - k_2 b_2 \ ; \\ a_1 \exp(ik_1 a) + b_1 \exp(-ika) = e^{i\varphi} \cdot \left[a_2 \exp(-k_2 b + b_2 \exp(k_2 b) \right] ; \\ ik_1 a_1 \exp(ik_1 a) - ik_1 b_1 \exp(-ik_1 a) = e^{i\varphi} \cdot \left[k_2 a_2 \exp(-k_2 b) - k_2 b_2 \exp(k_2 b) \right] . \end{cases}$$

(5.2.25)

Din condiţia ca sistemul (5.2.25) să aibă soluţii rezultă ecuaţia,

$$\frac{1}{2}\cdot\left[e^{k_2 b}+e^{-k_2 b}\right]\cdot\cos(k_1 a)+$$

$$\frac{1}{2k_1k_2}\cdot\left(k_2^2-k_1^2\right)\cdot\sinh(k_2 b)\cdot\sin(k_1 a)=\cos\varphi\ . \qquad (5.2.26)$$

Cum vectorii de undă k_1 şi k_2 se exprimă în funcţie de energia E, rezultă că, pentru diferite valori ale lui φ, putem rezolva ecuaţia (5.2.26) în funcţie de E. Astfel, noi am putea găsi dependenţa energiei E de φ, adică spectrul energetic al energiei electronilor. Ecuaţia transcedentală (5.2.26) nu se poate rezolva analitic şi, urmând modelul Krönig-Penney, vom analiza un caz limită când lărgimea barierelor scade iar înălţimea lor creşte în aşa fel încât suprafaţa lor să rămână constantă. Astfel, vom presupune că $b \longrightarrow 0$ şi $V_o \longrightarrow \infty$, cu condiţia ca $bV_o = const.$ Dacă notăm valoarea acestei constante cu $\hbar^2 P/m_o a$ atunci,

$$\lim_{\substack{b\to 0\\ V_o\to\infty}}\left\{bV_o\right\}=\frac{\hbar^2 P}{m_o a}=const\ . \qquad (5.2.27)$$

În aceste condiţii, semnificaţia fizică a mărimii $1/P$ constă în aceea că reprezintă transparenţa barierei de potenţial cu înălţimea V_o şi lărgimea b. Din aceste motive, pentru simplitate, putem varia în mod arbitrar mărimile b şi V_o cu condiţia ca produsul bV_o să rămână constant. În aceste condiţii se conservă eficienţa barierei de potenţial în raport cu probabilitatea de trecere prin ea.

Ţinând cont de relaţiile (5.2.21) şi (5.2.21') şi de figura 5.7, rezultă că dacă $b \longrightarrow 0$ şi $V_o \longrightarrow \infty$, atunci în (5.2.26) se obţine o nedeterminare de forma $\infty \cdot 0$. Să încercăm să ridicăm această nedeterminare. Mai întâi observăm ca dacă $b \longrightarrow 0$, atunci $c \longrightarrow a$ (fig.5.7), iar cum $V_o \longrightarrow \infty$, din (5.2.21') rezultă $k_2 \longrightarrow \infty$, iar $(k_1/k_2) \longrightarrow 0$. La fel se poate arăta că $b\,k_2 \longrightarrow \sqrt{b} \longrightarrow 0$, deoarece,

$$k_2 b=\frac{1}{\hbar}\cdot\sqrt{2m_o(V_o-E)}\cdot b \longrightarrow \frac{1}{\hbar}\cdot\sqrt{2m_o V_o b}\cdot\sqrt{b}=\sqrt{2P/a}\cdot\sqrt{b}\ ,$$

şi deci,

$$\frac{e^{k_2 b} + e^{-k_2 b}}{2} \longrightarrow 1 \quad , \quad iar \quad \frac{e^{k_2 b} - e^{-k_2 b}}{2} \longrightarrow 0 \quad .$$

Mai departe, să analizăm factorul lui sin ($k_1 a$), din relaţia (5.2.26), adică

$$\frac{k_2^2 - k_1^2}{2k_1 k_2} \cdot \frac{e^{k_2 b} - e^{-k_2 b}}{2} \quad .$$

Ţinând cont de aproximaţiile $e^{k_2 b} \approx 1 + k_2 b$ şi $e^{k_2 b} \approx 1 - k_2 b$, atunci expresia de mai sus se poate scrie sub forma,

$$\frac{1 - (k_1 / k_2)^2}{2 \cdot (k_1 / k_2)} \cdot \frac{2k_2 b}{2} \quad ,$$

şi cum (k_1 / k_2) $\longrightarrow 1/\sqrt{V_o}$, rezultă că,

$$\frac{k_2^2 - k_1^2}{2k_1 k_2} \cdot \frac{e^{k_2 b} - e^{-k_2 b}}{2} \longrightarrow \frac{k_2}{2k_1} \cdot \frac{2k_2 b}{2} = \frac{(k_2 b)^2}{2k_1 b} \longrightarrow \frac{P}{k_1 a} \quad .$$

Astfel, după ridicarea nedeterminării, relaţia (5.2.26) va avea forma,

$$\cos (k_1 a) + \frac{P}{k_1 a} \cdot \sin (k_1 a) = \cos\varphi \quad . \qquad (5.2.28)$$

Soluţia acestei ecuaţii transcedentale se poate găsi grafic, pentru orice valoare a lui φ. În acest scop, să notăm membrul stâng al relaţiei (5.2.28) cu $f(k_1 a)$ şi să construim graficul acestei funcţii în raport cu $(k_1 a)$. Forma funcţiei $f(k_1 a)$ este reprezentată în figura 5.8. Pentru a găsi valorile lui $k_1 a$ pentru o anumită valoare a unghiului φ, în figura 5.8 s-a construit şi graficul lui cosφ în funcţie de φ. Pentru o anumită valoare φ_1 se găseşte $\cos\varphi_1$ şi ducând o dreaptă paralelă cu axa absciselor, la înălţimea $y_1 = \cos\varphi_1$, găsim punctele de intersecţie cu graficul funcţiei $f(k_1 a)$.

Abscisele acestor puncte vor fi tocmai soluţiile ecuaţiei (5.2.28), pentru $\varphi = \varphi_1$. Cum cosφ variază între +1 şi -1, este evident că membrul stâng al ecuaţiei (5.2.28) trebuie analizat numai în regiunea cuprinsă între cele două drepte orizontale paralele, reprezentate în figura5.8. Din punctele de intersecţie a acestor drepte cu ajutorul funcţiei $f(k_1 a)$ găsim rădăcinile corespunzătoare ale ecuaţiei (5.2.28). Se poate observa că ecuaţia (5.2.28) are soluţii numai pentru anumite domenii de pe axa

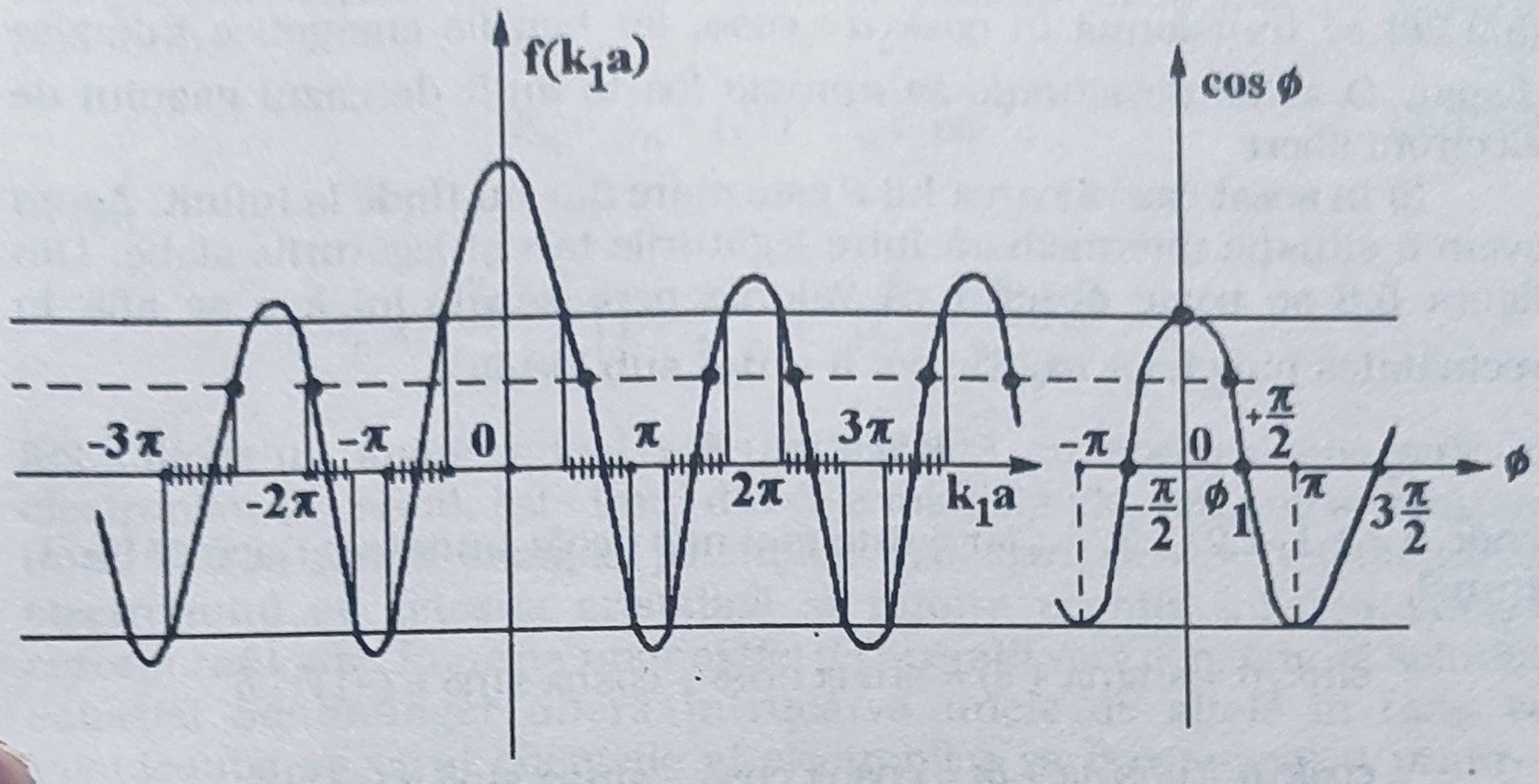


Fig.5.8.Rezolvarea grafica a ecuatiei Schrödinger în cazul modelului Krönig-Penney.

absciselor, care sunt marcate prin linii verticale. Prin urmare, valorile permise ale vectorului de undă k_1 şi deci şi ale energiei (vezi formula (5.2.21) se pot afla numai în anumite intervale, care sunt separate între ele prin intervale interzise pentru vectorii de undă (sau energiile corespunzătoare). Prin urmare, o analiză cantitativă, relativ simplă, conduce la aceeaşi concluzie, ca în paragraful precedent, şi anume că spectrul energetic al electronilor în cristal constă din benzi energetice permise care sunt separate între ele prin benzi energetice interzise.

Să ne oprim asupra unor consecinţe care rezultă din modelul analizat.

1) $P \longrightarrow \infty$. În acest caz barierele de potenţial nu sunt transparente ($\frac{1}{P} \longrightarrow 0$), iar electronii sunt strâns legaţi de atomii lor. În plus, funcţia $f(k_1 a)$ scade foarte rapid, ceea ce înseamnă că lărgimea benzilor energertice permise scade în timp ce lărgimea benzilor energetice interzise creşte. Acest caz se apropie mai mult de atomul liber deoarece, la limită, benzile energetice permise se transformă în nivele energetice discrete.

2) $P \longrightarrow 0$. Acum avem o situaţie opusă celei din cazul anterior. Într-adevăr, transparenţa barierelor acum este foarte mare ($\frac{1}{P} \longrightarrow \infty$) şi

electronii sunt slab legaţi de atomii de la care provin. Pentru $P = 0$ ecuaţia (5.2.28) se transformă în $\cos k_1 a = \cos\varphi$, iar benzile energetice interzise dispar. O astfel de situaţie se apropie foarte mult de cazul gazului de electroni liberi.

3) În acest caz valoarea lui P este mare dar nu tinde la infinit. Acum avem o situaţie intermediară între legăturile tari şi legăturile slabe. Din figura 5.8 se poate observa că valorile permise ale lui $k_1 a$ se află în vecinătatea punctelor $n\pi$. Ele pot fi scrise sub forma,

$$k_1 a = n\pi + \delta \quad , \tag{5.2.29}$$

unde $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$, iar δ este mai mic decât unitatea. Dacă $|\delta| < 1$, atunci,

$$\sin k_1 a = \sin(n\pi + \delta) = \sin n\pi \cos\delta + \cos n\pi \sin\delta \approx (-1)^n \cdot \delta$$

$$\cos k_1 a = \cos(n\pi + \delta) = \cos n\pi \cos\delta - \sin n\pi \sin\delta \approx (-1)^n \quad ,$$

iar ecuaţia (5.2.28) se poate scrie sub forma,

$$(-1)^n + P \cdot \frac{(-1)^n}{n\pi} \cdot \delta = \cos\varphi \quad .$$

De aici găsim imediat,

$$\delta = \frac{n\pi}{P}\left[(-1)^n \cos\varphi - 1\right] \quad ,$$

şi, introducând această expresie în relaţia (5.2.29), obţinem imediat,

$$k_1 a = n\pi \cdot \left[1 + \frac{1}{P}(-1)^n \cos\varphi - \frac{1}{P}\right] \quad . \tag{5.2.30}$$

Comparând acum (5.2.21) cu 5.2.30), pentru energie găsim expresia,

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m_o} \cdot \frac{n^2\pi^2}{a^2} \cdot \left\{1 + \frac{1}{P}\left[(-1)^n \cos\varphi - 1\right]\right\}^2 \approx$$

$$\approx \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_o a^2} \cdot \left[1 + \frac{2}{P}(-1)^n \cos\varphi - \frac{2}{P}\right] \quad . \tag{5.2.31}$$

În această expresie, după ce s-a efectuat ridicarea la pătrat în paranteza acoladă, au fost neglijaţi termenii care conţin ca factor pe $(1/P^2)$, deoarece $P > 1$. Aşa cum se poate observa din expresia (5.2.31),

energia electronului în reţeaua cristalină unidimensională se poate scrie sub forma,

$$E_n = A_n + (-1)^n B_n \cos\varphi \quad , \tag{5.3.32}$$

unde,

$$A_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_0 a^2}\left(1 - \frac{2}{P}\right) \quad ; \quad B_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_0 a^2} \cdot \frac{2}{P} \quad .$$

Modelul, analizat mai sus în legătură cu spectrul energetic al electronilor în cristal, este unul din cele mai simple. Am putea oricât de mult detalia forma energiei potenţiale *V(x)*, care descrie interacţiunea electronului cu reţeaua cristalină şi rezolva ecuaţia lui Schrödinger corespunzătoare. În urma unor astfel de operaţii vom constata că soluţiile ecuaţiei Schrödinger diferă întrucâtva unele de altele în timp ce întotdeauna spectrul energetic al electronilor va fi caracterizat printr-o structură de benzi.

5.3. ECUAŢIA SCHRÖDINGER PENTRU SOLIDUL CRISTALIN

Orice corp solid cristalin poate fi considerat ca un sistem cuantic unuitar, constituit din particule uşoare (electronii) şi particule grele (nucleele). Dacă notăm coordonatele electronilor prin $\vec{r}_1$, $\vec{r}_2$,.... şi prin $\vec{R}_1$, $\vec{R}_2$,...., cele ale nucleelor, atunci starea staţionară a unui astfel de sistem este descrisă de ecuaţia Schrödinger,

$$\hat{H}\,\psi = E\,\psi \quad , \tag{5.3.1}$$

unde $\hat{H}$ este hamiltonianul cristalului, ψ este funcţia de undă iar E este energia cristalului. Funcţia de undă a cristalului va depinde de coordonatele tuturor particulelor care formează cristalul,

$$\psi = \psi\,(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots ; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \ldots) = \psi\left(\{\vec{r}_i\} ; \{\vec{R}_i\}\right) \tag{5.3.2}$$

unde $\vec{r}_i$ reprezintă coordonatele generalizate ale electronilor, iar $\vec{R}_i$ sunt coordonatele nucleelor.

Hamiltonianul cristalului este format din suma operatorilor pentru toate formele de energie:

a) energia cinetică a electronilor,

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar}{2m} \Delta_i \right) , \tag{5.3.3}$$

unde m este masa electronului în cristal, iar $\Delta_i = \nabla^2$ este operatorul lui Laplace pentru electronul i,

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial x_i^2} \quad ; \tag{5.3.4}$$

b) energia cinetică a nucleelor,

$$\hat{T}_z = \sum_\alpha \hat{T}_\alpha = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right) , \tag{5.3.5}$$

unde M_α este masa nucleului α, iar operatorul Laplace,

$$\Delta_\alpha = \nabla_\alpha^2 = \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_\alpha^2} , \tag{5.3.6}$$

c) energia de interacţiune a perechilor de electroni,

$$\hat{V}_e = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j\,(j \neq i)} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o \mid \vec{r_i} - \vec{r_j} \mid} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j\,(j \neq i)} \hat{U}_{ij} \quad ; \tag{5.3.7}$$

d) energia de interacţiune a nucleelor (câte două),

$$\hat{V}_z = \frac{1}{2} \cdot \sum_{\alpha,\beta\,(\alpha \neq \beta)} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\varepsilon_o \left| \vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta \right|} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{\alpha,\beta\,(\alpha \neq \beta)} \hat{U}_{\alpha\beta} , \tag{5.3.8}$$

unde $Z_\alpha e$ şi $Z_\beta e$ reprezintă sarcinile nucleelor α şi respectiv, β ;

e) energiile tuturor particulelor (electroni şi nuclee) într-un câmp aplicat din exterior,

$$\hat{V} = \hat{V}\left(\{ \vec{r_i} \} ; \{ \vec{R_i} \} \right) \quad ; \tag{5.3.9}$$

f) energia de interacţiune a nucleelor cu electronii,

$$\hat{V}_{ez} = -\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_o \left|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha\right|} = \sum_{i,\alpha} \hat{U}_{i\alpha} \quad . \tag{5.3.10}$$

Prin urmare, ecuaţia Schrödinger stationară, pentru un cristal, va avea forma,

$$\hat{H}\,\psi = E\,\psi \quad , \tag{5.3.11}$$

unde hamiltonianul global al cristalului are forma,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{V}_e + \hat{V}_z + \hat{V} \tag{5.3.12}$$

Ecuatia Schrödinger (5.3.11) conţine $3(Z+1)N$ variabile, unde N reprezintă numărul atomilor din cristal iar Z este numărul de sarcină al fiecărui atom. In acest caz noi am presupus că toţi atomii care formează cristalul sunt identici. Cum într-un cm^3 de cristal se găsesc aproximativ $5x10^{22}$ atomi şi presupunând $Z=15$ rezultă că numărul total al variabilelor ar fi egal cu $4{,}8x10^{24}$. De aici rezultă că este mai mult decât evident că nu are sens să căutăm soluţia generală a unei astfel de ecuaţii.

Dificultatea unei astfel de probleme constă nu numai în tehnica de calcul ci şi în faptul că mecanica cuantică nu dispune de nici o metodă eficientă de rezolvare a unor probleme pentru sistemele de mai multe particule.

Pentru a rezolva ecuaţia Schrödinger în cazul unui sistem de particule care interacţionează este necesar să reducem acest sistem de particule la un sistem de particule independente. În acest caz ecuaţia (5.3.11) se poate descompune într-un sistem de ecuaţii în care fiecare ecuaţie descrie numai mişcarea unei singure particule. Astfel, dacă hamiltonianul unui sistem de particule ar putea fi transformat într-o sumă de hamiltoniene, conform relaţiei,

$$\hat{H} = \sum_k \hat{H}_k \quad , \tag{5.3.13}$$

unde $\hat{H}_k$ depinde numai de coordonatele particulei k, adică

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar}{2m_k}\Delta_k + \hat{V}_k\left(\vec{r}_k\right) \quad . \tag{5.3.14}$$

atunci ecuaţia Schrödinger ar putea fi rezolvată după următoarea schemă. Funcţia de undă a sistemului de particule se reprezintă sub forma unui produs de funcţii de undă, care corespund fiecărei particule din sistem, iar

energia totală a sistemului se obţine prin sumarea energiilor tuturor particulelor, adică

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \ldots) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \ldots, \tag{5.3.15}$$

şi

$$E = \sum_k E_k \quad , \tag{5.3.16}$$

unde mărimile E_k şi ψ_k sunt legate prin relaţii de forma,

$$\hat{H}\,\psi_k = E_k\,\psi_k(\vec{r}_k) \quad . \tag{5.3.17}$$

Pentru a demonstra acest lucru este suficient să introducem funcţia (5.3.15) în ecuaţia Schrödinger pentru un sistem de particule (5.3.11). Să remarcăm, deocamdată, faptul că nu putem trece aşa de uşor de la ecuaţia (5.3.1), pentru un sistem de particule în interacţiune, la ecuaţiile (5.3.17), pentru un sistem de particule independente şi că pentru aceasta sunt necesare o serie de ipoteze rezonabile iar (5.3.15) nu reprezintă decât o soluţie aproximativă a ecuaţiei staţionare a lui Schrödinger pentru un sistem de particule.

În continuare vom presupune că asupra sistemului de particule, care formează solidul cristalin, nu acţionează un câmp extern şi deci,

$$\hat{V}\left(\left\{\vec{r}_i\right\};\left\{\vec{R}_\alpha\right\}\right) = 0 \quad . \tag{5.3.18}$$

Înainte de a analiza unele metode utilizate pentru a simplifica ecuaţia Schrödinger remarcăm faptul că expresia care dă energia sistemului de particule ce formează cristalul se poate scrie sub forma,

$$E = \int \psi^*\left(\left\{\vec{r}_i\right\};\left\{\vec{R}_\alpha\right\}\right) \hat{H}\,\psi\left(\left\{\vec{r}_i\right\};\left\{\vec{R}_\alpha\right\}\right) d\tau \quad , \tag{5.3.19}$$

unde integrarea se face după coordonatele tuturor particulelor,

$$d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 \ldots dX_1 dY_1 dZ_1 \ldots = d\tau_e\, d\tau_z \quad . \tag{5.3.20}$$

Dacă am cunoaşte funcţia de undă $\psi\left(\left\{\vec{r}_i\right\};\left\{\vec{R}_\alpha\right\}\right)$, atunci am putea descrie comportarea fiecărei particule din sistem iar din studiul stărilor care corespund energiei minime a cristalului am putea calcula teoretic structuri concrete de cristale cât şi posibilitatea realizării unor modificări alotropice sau polimorfice. În continuare vom analiza principalele metode pentru a simplifica ecuaţia lui Schrödinger pentru solodul cristalin.

5.4. APROXIMAŢIA ADIABATICĂ

Această aproximaţie are la bază faptul că mişcarea particulelor uşoare (electronii) este diferită de cea a particulelor grele (nucleele atomilor). Mişcarea electronilor este mult mai rapidă decât a nucleelor şi, datorită faptului că electronii sunt foarte uşori în comparaţie cu nucleele, poziţia lor instantanee nu poate afecta poziţiile nucleelor. Numai mişcarea mediată în timp a unui ansamblu de electroni ar putea, într-o oarecare măsură, afecta poziţiile nucleelor. Situaţia este similară cu cea care are loc într-un atom cu mai mulţi electroni când nucleul, datorită inerţiei mari pe care o are, nu poate reacţiona la mişcarea unuia din electroni.

În acelaşi timp, datorită mişcării lente a nucleelor acestea vor antrena, în mişcarea lor, întregul ansamblu de electroni, ceea ce face ca atomii să-şi păstreze identitatea lor. O situaţie similară o putem găsi şi în cazul nucleelor şi electronilor dintr-un solid cristalin.

Din cele arătate mai sus rezultă că, într-o primă aproximaţie, am putea presupune că nucleele atomilor din nodurile reţelei cristaline sunt fixe, adică

$$\vec{R}_\alpha = \vec{R}_\alpha^{\,o} \quad . \tag{5.4.1}$$

. În cadrul acestei ipoteze se simplifică foarte mult ecuaţia Schrödinger deoarece energia cinetică a nucleelor este egală cu zero, iar energia lor de interacţiune devine o constantă, care poate fi considerată ca fiind egală cu zero. Astfel, dacă ţinem cont că $\hat{T}_z = 0$ şi $\hat{V}_z = 0$, atunci vom putea defini un nou hamiltonian numai pentru electroni,

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{ez} \quad . \tag{5.4.2}$$

Dacă ψ_e este funcţia de undă a electronilor, atunci ea ar trebui să depindă numai de coordonatele electronilor $\{\vec{r}_i\}$ şi de coordonatele nucleelor fixe $\{\vec{R}_\alpha^{\,o}\}$. Condiţia de normare a funcţiei ψ_e va avea forma,

$$\int \psi_e^*\left(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_\alpha^{\,o}\}\right)\psi_e\left(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_\alpha^{\,o}\}\right)d\tau_e = 1 \quad , \tag{5.4.3}$$

iar ecuaţia Schrödinger va fi $\hat{H}\,\psi = E\,\psi$ sau,

$$\left[\sum_i\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i\right)+\frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\cdot\sum_{i,j(i\neq j)}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{r}_j\right|}-\frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\cdot\sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{R}^{\,o}_\alpha\right|}\right]\psi_e=E_e\,\psi_e\,. \tag{5.4.4}$$

În această ecuaţie coordonatele $\left\{\vec{R}^{\,o}_\alpha\right\}$ nu mai intră ca variabile ale unei ecuaţii diferenţiale ci ca parametri care vor afecta funcţia de undă ψ_e şi vor determina, în ultimă instanţă, energia cristalului,

$$E_e=\int\psi_e^*\,\hat{H}_e\,\psi_e\,d\tau_e=E_e\left(\left\{\vec{R}^{\,o}_\alpha\right\}\right)\,. \tag{5.4.5}$$

Datorită faptului că am considerat că energia de interacţiune a nucleelor este egală cu zero, energia E_e din relaţia (5.4.5) reprezintă energia electronilor care se mişcă în câmpul creat de nucleele fixe.

Ipoteza că nucleele sunt fixe este destul de departe de situaţia reală şi atunci ar fi de preferat să se ţină cont de mişcarea nucleelor prin introducerea unei funcţii $\varphi_z\left(\left\{\vec{R}_\alpha\right\}\right)$, care să depindă numai de poziţiile nucleelor. În acest scop vom considera operatorul,

$$\hat{H}_z=\sum_\alpha\left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla^2_\alpha\right)+\hat{E}_e\left(\left\{\vec{R}\right\}\right)+\hat{V}\quad, \tag{5.4.6}$$

care reprezintă partea nucleară a hamiltonianului unui cristal. Astfel noi putem reprezenta acum hamiltonianul unui cristal cu ajutorul operatorilor $\hat{H}_e$ şi $\hat{H}_z$,

$$\hat{H}=\hat{H}_e+\hat{H}_z-\hat{E}_e\quad, \tag{5.4.7}$$

iar funcţia de undă a cristalului se poate scrie ca produsul dintre ψ_e şi φ_z, adică $\psi=\psi_e\left(\left\{\vec{r}_i\right\}\right)\cdot\varphi_z\left(\left\{\vec{R}\right\}\right)$. Introducând această funcţie în ecuaţia Schrödinger (5.3.1) obţinem,

$$\hat{H}\,\psi=\left(\hat{H}_e+\hat{H}_z-\hat{E}_e\right)\psi_e\,\varphi_z=\varphi_z\,\hat{H}_e\,\psi_e+\hat{H}_z\,\psi_e\,\varphi_z-\hat{E}_e\,\psi_e\,\varphi_z=E\,\psi_e\,\varphi_z \tag{5.4.8}$$

şi, ţinând cont de ecuaţia (5.4.4) sub forma $\hat{H}_e\,\psi_e=E_e\,\psi_e$,, rezultă,

$$\hat{H}\,\psi = \hat{H}_z\,\psi_e\,\varphi_z = E\,\psi_e\,\varphi_z = E\,\psi \quad . \tag{5.4.9}$$

Cum ψ_e depinde de coordonatele nucleelor, operatorul $\hat{H}_z$ va acţiona asupra funcţiei ψ_e. Să evaluăm mai întâi expresia $\Delta_\alpha \psi_e \varphi_z$,

$$\Delta_\alpha\,\varphi_z\,\psi_e = \nabla_\alpha\,(\psi_e\,\nabla_\alpha\,\varphi_z + \varphi_z\,\nabla_\alpha\,\psi_e) = \psi_e\,\Delta_\alpha\,\varphi_z + \varphi_z\,\Delta_\alpha\,\psi_e + 2(\nabla_\alpha\,\varphi_z \cdot \nabla_\alpha\,\psi)$$

Dacă utilizăm această identitate atunci (5.4.9) se poate scrie sub forma,

$$\hat{H}_z\psi_e\varphi_z = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\right)\left[\psi_e\Delta_\alpha\varphi_z + \varphi_z\Delta_\alpha\psi_e + 2\,(\nabla_\alpha\psi\cdot\nabla_\alpha\varphi_z)\right] +$$

$$+ \hat{V}_z\psi_e\varphi_z + \hat{E}_e\psi_e\,\varphi_z = E\psi_e\varphi_z \tag{5.4.10}$$

Dacă înmulţim această relaţie cu ψ^* şi integrăm în raport cu coordonatele electronilor, obţinem relaţia,

$$\sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\right)\left[\Delta_\alpha\varphi_z + \varphi_z\int\psi_\varepsilon^*\Delta_\alpha\psi_e d\tau_e + 2\left(\Delta_\alpha\varphi_z\int\psi_e^*\nabla_\alpha\psi_e d\tau_e\right)\right] + V_z\varphi_z + E_e\varphi_z = E\varphi_z$$

(5.4.11)

În deducerea acestei relaţii am ţinut cont de faptul că,

$$\int\Psi_e^*\,\Psi_e\,d\tau_e = 1 \quad . \tag{5.4.12}$$

Din relaţia (5.4.6) rezultă imediat,

$$\hat{H}_z\varphi_z = E_e\varphi_z + V_z\varphi_z + \sum_\alpha\left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\,\Delta_\alpha\varphi_z\right) \quad . \tag{5.4.13}$$

şi, comparând (5.4.11) cu (5.4.13), rezultă,

$$\hat{H}_z\varphi_z = E\varphi_z + \sum_\alpha\,\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\left[\varphi_z\int\psi_e^*\,\Delta_\alpha\,\psi_e\,d\tau_e + 2\left(\nabla_\alpha\,\varphi_z\cdot\int\psi_e^*\,\nabla_\alpha\,\psi_e\,d\tau_e\right)\right]$$

(5.4.14)

Dacă multiplicăm această relaţie cu φ_e^* şi integrăm după coordonatele nucleelor obţinem,

$$\int \varphi_z^* \hat{H}_z \varphi_z \, d\tau_z =$$

$$= E + \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \left[\int \psi_e^* \Delta_\alpha \psi_e \, d\tau_e + 2 \int \varphi_z^* \nabla_\alpha \varphi_z \, d\tau_e \cdot \int \psi_z^* \nabla_\alpha \psi_e \, d\tau_e \right]. \quad (5.4.15)$$

Termenii din membrul drept ai acestei relaţii nu pot fi estimaţi atâta timp cât nu se cunoaşte relaţia funcţională dintre ψ_e şi coordonatele $\left\{ \vec{r}_i \right\}$ şi $\left\{ \vec{R}_\alpha \right\}$. Dacă din expresia hamiltonianului pentru electroni, $\hat{H}_e$, se neglijează termenul care descrie interacţiunea electron-electron atunci $\hat{H}_z$ se reduce la un hamiltonian pentru un sistem de particule care nu interacţionează şi a cărui funcţie de undă se poate scrie ca o combinaţie de funcţii atomice, care depind numai de diferenţa $\left| \vec{r}_i - \vec{R}_\alpha \right|$. În aceste condiţii putem scrie relaţia,

$$\nabla_\alpha^n \psi_e = (-1)^n \nabla_i^n \psi_e \quad . \quad (5.4.16)$$

Utilizând această relaţie, prima sumă din membrul drept al relaţiei (5.4.15) se poate scrie astfel,

$$\sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \int \psi_e^* \Delta_\alpha \psi_e \, d\tau_e = \sum_{i,\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \cdot \int \psi_e^* \Delta_i \psi_e \, d\tau_e =$$

$$= \sum_{i,\alpha} \frac{m}{M_\alpha} \cdot \int \psi_e^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i \right) \psi_e \, d\tau_e = -\sum_{i,\alpha} \frac{m}{M_\alpha} < T_i > \quad , \quad (5.4.17)$$

unde $< T_i >$ reprezintă energia cinetică medie a unui electron. Cum cei N atomi din cristal sunt identici ($M_\alpha = M$) şi fiecare atom are Z electroni rezultă că expresia (5.4.17) se poate scrie sub forma,

$$\sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \cdot \int \psi_e^* \Delta_\alpha \psi_e \, d\tau_e = - ZN \cdot \frac{m}{M} \cdot < T_i > \quad . \quad (5.4.18)$$

Acest termen, care intră în (5.4.15), este mult mai mic decât E şi se poate neglja. Remarcăm faptul că eroarea care se face în acest caz este foarte mică, de ordinul raportului dintre masa electronului şi masa nucleului (de exemplu, în cazul Ge, avem $\frac{m}{M} \approx 10^{-5}$). Pentru a evalua suma a doua din membrul drept al relaţiei (5.4.15), putem scrie,

$$\frac{\hbar^2}{M_\alpha}\cdot\left(\int \varphi_z^* \nabla_\alpha \varphi_z \, d\tau_z \cdot \int \psi_e^* \nabla_\alpha \varphi_z \, d\tau_e\right) = -\frac{1}{M_\alpha}\cdot\left(<\vec{p}_\alpha>\cdot<\vec{p}_i>\right). \quad (5.4.19)$$

În condiţii de echilibru termodinamic, când statistica clasică este satisfacută, putem scrie,

$$<\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}> = <\frac{\vec{p}_\alpha^{\,2}}{2M}>,$$

şi

$$<p_e>^2 = \frac{8}{3\pi}\cdot<p_e^2> \; ; \; <p_z>^2 = \frac{8}{3\pi}\cdot<p_z^2> \; .$$

de unde rezultă,

$$<p_e> = \sqrt{m/M}\cdot<p_z> \; .$$

Astfel putem scrie,

$$\frac{1}{M_\alpha}\cdot<\vec{p}_\alpha>\cdot<\vec{p}_i> \approx \sqrt{m/M}\cdot E \; .$$

Din această relaţie rezultă că şi a doua sumă din membrul drept al relaţiei (5.4.15) se poate neglija în comparaţie cu E. Eroarea care se face în acest caz este de ordinul lui $\sqrt{m/M}$ (de exemplu, în cazul Ge această eroare este de ordinul $\sqrt{m/M} \approx 0{,}3\%$). Prin urmare, noi am putea determina energia unui cristal, cu o bună aproximaţie, numai prin rezolvarea ecuaţiei,

$$\hat{H}_z \varphi_z = E_z \varphi_z = E \varphi_z \; . \quad (5.4.20)$$

Asta înseamnă că energia totală a unui cristal este practic egală cu valoarea proprie a hamiltonianului care descrie mişcarea nucleelor din cristal.

Aproximaţia adiabatică, elaborată de Born si Oppenheimer, şi aplicată la un cristal descris de hamiltonianul (5.3.12), permite determinarea energiei cristalului cu o bună aproximaţie dacă se presupune că funcţia de undă are forma,

$$\psi\left(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_\alpha\}\right) = \varphi_z\left(\{\vec{R}_\alpha\}\right)\cdot\psi_e\left(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_\alpha^{\,0}\}\right) \; , \quad (5.4.21)$$

unde funcţiile ψ_e şi φ_z se obţin prin rezolvarea ecuaţiilor,

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \; . \quad (5.4.22)$$

$$\hat{H}_z \varphi_z = E_z \varphi_z = E \varphi_z \quad . \tag{5.4.23}$$

Astfel, aproximaţia adiabatică impune ca funcţia de undă a electronilor să fie determinată de poziţia instantanee a nucleelor în timp ce funcţia de undă a nucleelor este determinată de câmpul mediu creat de electroni.

5.5. APROXIMAŢIA UNIELECTRONICĂ .

Din simplificările ce decurg din aproximaţia adiabatică rezultă că funcţia de undă a electronilor trebuie să satisfacă ecuaţia,

$$\hat{H}_e \psi = E_e \psi_e \quad , \tag{5.5.1}$$

sau, mai pe larg,

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} V_{ij} + \sum_{i,\alpha} V_{i\alpha} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad . \tag{5.5.2}$$

Chiar şi sub această formă ecuaţia pentru funcţia de undă a electronilor nu se poate rezolva şi în acest scop sunt necesare noi ipoteze simplificatoare.

Dacă am presupune că electronii nu interacţionează între ei ($V_{ij} = 0$), atunci s-ar putea descompune ecuaţia (5.5.2) într-un sistem de ecuaţii. Prin urmare, ar trebui găsit un procedeu prin care să se ţină cont de interacţiunile dintre electroni şi care să permită în acelaşi timp înlocuirea sistemului de electroni în interacţiune cu un sistem de electroni independenţi. Un astfel de procedeu se poate realiza prin introducerea noţiunii de *câmp selfconsistent*. În acest scop să considerăm un electron oarecare, i, asupra căruia acţionează câmpurile tuturor nucleelor cât şi câmpurilor create de toţi ceilalţi electroni. Să notăm cu Ω_i energia potenţială a electronului i în câmpurilor create de toţi ceilalţi electroni. Este evident faptul că această energie nu va depinde decât de coordonatele $\vec{r_i}$ ale electronilor, adică,

$$\Omega_i = \Omega_i (\vec{r_i}) \quad .$$

Energia de interacţiune a tuturor perechilor de electroni din cristal va fi dată de suma energiilor $\Omega_i(\vec{r}_i)$, pentru fiecare electron, adică putem scrie,

$$\frac{1}{2}\cdot\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o\left|\vec{r}_i-\vec{r}_j\right|}\longrightarrow\sum_i\Omega_i(\vec{r}_i)\ . \qquad (5.5.3)$$

Energia potenţială $\Omega_i(\vec{r}_i)$, pentru electronul i, depinde nu numai de mişcarea celorlalţi electroni ci şi de mişcarea lui proprie deoarece el însuşi poate influenţa mişcarea celorlalţi electroni. Altfel spus, câmpul $\Omega_i(\vec{r}_i)$, nu numai că determină mişcarea electronului i, dar chiar ele este influenţat de câmpul creat de acest electron. De aici rezultă şi denumirea de *câmp selfconsistent*. Acest câmp ar putea fi determinat prin metoda aproximaţiilor succesive. Înainte de a analiza câteva exemple concrete să reamintim avantajele care rezultă în urma introducerii noţiunii de câmp selfconsistent. În ipoteza că acest câmp a fost deja determinat noi putem scrie hamiltonianul electronilor sub forma,

$$\hat{H}=\sum_i\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i\right)+\frac{1}{2}\cdot\sum_{i,j(i\neq j)}V_{ij}+\sum_{i,\alpha}V_{i\alpha}=$$

$$=\sum_i\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i\right)+\sum_i\Omega_i(\vec{r}_i)+\sum_i\left(\sum_\alpha V_{i\alpha}\right)=\sum_i\hat{H}_i \qquad (5.5.4)$$

de unde rezultă că hamiltonianul care corespunde electronului i va avea forma,

$$\hat{H}_i=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i+\Omega_i(\vec{r}_i)+V_i(\vec{r}_i)\ . \qquad (5.5.5)$$

unde $\Omega_i(\vec{r}_i)$ reprezintă energia potenţială a electronului i sub acţiunea câmpurilor produse de toţi ceilalţi electroni, iar

$$V_i(\vec{r}_i)=\sum_\alpha V_{i\alpha}\ .$$

este energia potenţială a aceluiaşi electron în câmpul creat de toate nucleele din cristal. Cum în hamiltonianul (5.5.5) nu apar termeni care să implice o energie de interacţiune a electronilor rezultă că funcţia de undă

a sistemului de electroni se poate scrie ca un produs al funcţiilor de undă pentru fiecare electron, adică

$$\Psi_e\left(\left\{\vec{r}_i\right\}\right) = \prod_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad , \tag{5.5.6}$$

iar energia acestui sistem de electroni este egală cu suma energiilor tuturor electronilor,

$$E_e = \sum_i E_i \quad . \tag{5.5.7}$$

unde $\Psi_i(\vec{r}_i)$ şi E_i se obţin din rezolvarea ecuaţiilor,

$$\hat{H}_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad . \tag{5.5.8}$$

Din cele arătate mai sus rezultă că prin introducerea noţiunii de câmp selfconsistent s-a putut trece de la problema unui sistem de electroni în interacţiune la problema unui singur electron. De aici rezultă şi denumirea de *aproximaţie unielectronică.*

În scopul de a găsi forma în care se poate exprima $\Omega_i(\vec{r}_i)$ vom scrie ecuaţia Schrödinger, pentru electronii din cristal, în două forme echivalente,

$$\hat{H}_e\Psi_e = \left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i\right)\Psi_e + \frac{1}{2}\cdot\sum_{i,j(i\neq j)} V_{ij}\Psi_e + \sum_i V_i(\vec{r}_i)\Psi_e\right] = E_e\Psi_e \quad . \tag{5.5.9}$$

$$\hat{H}_e\Psi_e = \left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i\right)\Psi_e + \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i)\Psi_e + \sum_i V_i(\vec{r}_i)\Psi_e\right] = E_e\Psi_e \quad . \tag{5.5.10}$$

Comparând cele două ecuaţii rezultă că ele coincid dacă,

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2}\cdot\sum_{j(j\neq i)} V_{ij} \quad . \tag{5.5.11}$$

Ţinând cont de faptul că operatorul $\Omega_i(\vec{r}_i)$ nu depinde decât de coordonatele electronului i în timp ce V_{ij} depinde de coordonatele tuturor electronilor, rezultă că relaţiile (5.5.11) şi (5.5.3) sunt lipsite de sens

deoarece ecuaţiile (5.5.9) şi (5.5.10) trebuie să fie identice, iar acest lucru nu se poate realiza numai prin egalarea unor termeni.

Pentru a determina operatorul $\Omega_i(\vec{r_i})$ înmulţim ambii membri din ecuaţiile (5.5.9) şi (5.5.10) cu ψ_e^* şi integrăm în raport cu coordonatele tuturor electronilor, iar apoi scădem a doua ecuaţie din prima şi obţinem,

$$\frac{1}{2}\cdot\int\psi_e^*\sum_{j,\,i(i\neq j)}V_{ij}\,\psi_e\,d\tau_e-\int\psi_e^*\sum_i\Omega_i(\vec{r_i})\,\psi_e\,d\tau_i=0\ , \qquad (5.5.12)$$

sau,

$$\sum_i\int\psi_e^*\,\Omega_i(\vec{r_i})\,\psi_e\,d\tau_e=\sum_i\int\psi_e^*\left\{\frac{1}{2}\cdot\sum_{j(j\neq i)}V_{ij}\right\}\psi_e\,d\tau_e\ . \qquad (5.5.13)$$

Cum introducerea mărimii $\Omega_i(\vec{r_i})$ reduce problema unui sistem de electroni la o problemă unielectronică rezultă că,

$$\psi_e(\{\vec{r_i}\})=\prod_i\Psi_i(\vec{r_i})\ ,$$

şi, ţinând cont de faptul că $d\tau_e=d\tau_1\cdot d\tau_2\ldots$, rezultă că putem transcrie ecuaţia (5.5.13) sub forma,

$$\sum_i\int\Psi_1^*(\vec{r_1})\ldots\Omega_i(\vec{r_i})\,\Psi_1(\vec{r_1})\ldots d\tau_1\,d\tau_2\ldots=$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{i,\,j\neq i}\int\Psi_1^*(\vec{r_1})\ldots V_{ij}\left(|\vec{r_i}-\vec{r_j}|\right)\Psi_1(\vec{r_1})\ldots d\tau_1\,d\tau_2\ldots$$

sau

$$\sum_i\int\Psi_i^*(\vec{r_i})\,\Omega_i(\vec{r_i})\,\Psi_i(\vec{r_i})\,d\tau_i=$$

$$=\sum_i\int\Psi_i^*(\vec{r_i})\left[\frac{1}{2}\sum_{j(j\neq i)}\int\Psi_j^*(\vec{r_j})\,V_{ij}\left(|\vec{r_i}-\vec{r_j}|\right)\Psi_j(\vec{r_j})\,d\tau_j\right]\Psi_i\,d\tau_i\ . \qquad (5.5.14)$$

Din această relaţie rezultă imediat că,

$$\Omega_i(\vec{r_i}) = \frac{1}{2} \cdot \sum_{j(j\neq i)} \int \left|\Psi_j(\vec{r_j})\right|^2 \cdot \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o \left|\vec{r_i} - \vec{r_j}\right|} d\tau_j \ . \qquad (5.5.15)$$

Semnificaţia fizică a acestei expresii constă în faptul că $e\,|\Psi_j(\vec{r_j})|^2$ reprezintă densitatea de sarcină electronică în punctul de coordonate $\vec{r_j}$, iar produsul $e\,|\Psi_j(\vec{r_j})|^2\, d\tau_j$ reprezintă sarcina electrică din volumul elementar $d\tau_j$ care determină potenţialul din punctul $\vec{r_i}$. Prin integrarea în raport cu toate coordonatele electronului j vom obţine energia de interacţiune a electronului i cu electronul j (presupus a fi difuz în spaţiu).

Dacă acum introducem (5.5.15) în ecuaţia (5.5.8), atunci obţinem o ecuaţie din care putem determina funcţiile $\Psi_i(\vec{r_i})$,

$$-\frac{\hbar}{2m}\Delta\Psi_i(\vec{r_i}) + \left[\frac{1}{2}\cdot\sum_{j(j\neq i)}\int\left|\Psi_j(\vec{r_j})\right|^2 \cdot \frac{e^2\, d\tau_j}{4\pi\varepsilon_o r_{ij}}\right]\cdot\Psi_i(\vec{r_i}) +$$

$$+ V_i(\vec{r_i})\Psi(\vec{r_i}) = E_i\Psi_i(\vec{r_i}) \ . \qquad (5.5.16)$$

Observăm că, pentru a calcula pe $\Omega_i(\vec{r_i})$, noi trebuie să cunoaştem toate funcţiile $\Psi_j(\vec{r_j})$ ori pentru aceasta trebuie să rezolvăm o ecuaţie de forma (5.5.16). Ecuaţia (5.5.16) este cunoscută sub denumirea de ecuaţia lui Hartree şi este o ecuaţie integro-diferenţială a cărei soluţie nu se poate găsi decât prin metoda aproximaţiilor succesive. Dacă sunt cunoscute în aproximaţia de ordin zero funcţiile $\Psi_j^o(\vec{r_j})$, atunci se pot calcula valorile $\Omega_i^o(\vec{r_i})$. Valorile astfel găsite pentru $\Omega_i^o(\vec{r_i})$ se introduc în ecuaţia (5.5.16) şi se calculează în aproximaţia de ordinul întâi funcţiile $\Psi_j^{(1)}(\vec{r_j})$ iar cu ajutorul lor şi ţinând cont de relaţia (5.5.15) se calculează valorile $\Omega_i^{(1)}(\vec{r_i})$. Acest proces se continuă pâna în monentul când aproximaţia de ordin $(n+1)$ nu diferă de aproximaţia de ordin n decât cu o valoare mai mică decât o precizie fixată dinainte.

O dificultate importantă a ecuaţiei lui Hartree constă în faptul că ea nu ţine cont de principiul lui Pauli. Conform principiului lui Pauli funcţia de undă a electronilor trebuie să fie antisimetrică în raport cu toate permutările a doi electroni dacă se ţine cont atât de coordonatele lor cât şi

de proiecţiile spinilor lor. Produsul de forma $\prod_i \Psi_i(\vec{r}_i)$ nu poate satisface o astfel de condiţie. O astfel de proprietate este satisfacută dacă se alege o combinaţie a funcţiilor de undă sub forma unui determinant de tip Slater,

$$\Psi_e(\{\vec{q}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{q}_1) & \Psi_2(\vec{q}_2) & \cdots \\ \Psi_2(\vec{q}_1) & \Psi_2(\vec{q}_2) & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}, \qquad (5.5.17)$$

unde N este numărul electronilor, iar $\vec{q}_i$ reprezintă o combinaţie de patru variabile x_i, y_i, z_i, s_{zi}. Funcţia de undă trebuie să satisfacă condiţiile,

$$\psi_e(\ldots \vec{q}_i \ldots \vec{q}_k \ldots) = -\psi_e(\ldots \vec{q}_k \ldots \vec{q}_i \ldots)\ , \qquad (5.5.18)$$

$$\int \psi_e^* \psi_e \, d\vec{q}_e = 1\ .$$

Dacă utilizăm determinantul Slater pentru a exprima funcţia de undă ψ_e, atunci energia se poate calcula cu ajutorul relaţiei,

$$E_i = \int \psi_e^*(\{\vec{q}_i\}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(\vec{r}_i) \right] \psi_e(\{\vec{q}_i\}) \, d\vec{q}_e + \\ + \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{1}{2} \sum_{j(j\neq i)} \int \psi_e^*(\{\vec{q}_i\}) \cdot \frac{e^2}{r_{ij}} \cdot \psi_e(\{\vec{q}_i\}) \, d\vec{q}_e\ , \qquad (5.5.19)$$

unde $d\vec{q}_e$ reprezintă volumul elementar din spaţiul configuraţional a sistemului de electroni care conţine variabilele de spin. Astfel, integrarea în raport cu $d\vec{q}_e$ constă din integrarea în raport cu coordonatele spaţiale şi sumarea în raport cu variabilele de spin ale tuturor electronilor. Să observăm faptul că prima integrală din ecuaţia (5.5.19) este identică cu cea care rezultă din ecuaţia lui Hartree în timp ce a doua integrală conţine *integralele de schimb*. Într-adevăr, să remarcăm faptul că putem scrie,

$$\frac{1}{8\pi\varepsilon_o} \cdot \sum_{j(j\neq i)} \psi_e^*(\{\vec{q}_i\}) \cdot \frac{e^2}{r_{ij}} \cdot \psi_e(\{\vec{q}_i\}) \, d\vec{q}_e = \frac{1}{8\pi\varepsilon_o N!} \cdot \sum_i \sum_{k,l} (-1)^{k+l} \cdot \\ \cdot \int \Psi_k^*(\vec{q}_i) \Psi_l^*(\vec{q}_j) \cdot \frac{e^2}{r_{ij}} \cdot \Psi_k(\vec{q}_i) \Psi_l(\vec{q}_j) \, dq_i \, dq_j\ . \qquad (5.5.20)$$

În cazul când $k = l$, noi regăsim energia de interacţiune electrostatică, iar dacă $k \neq l$, atunci obţinem energia de schimb. Să remarcăm faptul că nici în cazul acestei metode, cunoscută sub numele de metoda *Hartree-Fock* noi nu putem rezolva ecuaţia lui Schrödinger pentru un cristal.

5.6. CÂMPUL PERIODIC AL REŢELEI CRISTALINE ŞI FUNCŢIILE DE UNDĂ BLOCH .

Aşa cum rezultă din paragraful precedent, ecuaţia unielectronică a lui Schrödinger se poate scrie sub forma,

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right) + U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\,\psi(\vec{r}) \quad , \tag{5.6.1}$$

unde,

$$U(\vec{r}) = U_i(\vec{r_i}) = \Omega_i(\vec{r_i}) + V_i(\vec{r_i}) \quad , \tag{5.6.2}$$

reprezintă energia potenţială de interacţiune a electronului atât cu câmpul reţelei cristaline cât şi cu ceilalţi electroni. De aici rezultă că $U(\vec{r})$ va depinde de proprietăţile reţelei cristaline. Mărimea $E = E_i$ din (5.6.1) reprezintă energia electronului în reţeaua cristalină. Una din proprietăţile remarcabile ale reţelei cristaline constă în proprietatea de periodicitate. Această proprietate constă în faptul că prin deplasarea în interiorul reţelei din punctul $\vec{r}$, cu un vector de translaţie,

$$\vec{r_n} = n_1\vec{a_1} + n_2\vec{a_2} + n_3\vec{a_3} \quad ,$$

în punctul $\vec{r} + \vec{r_n}$, vom regăsi aceleaşi proprietăţi fizice. Cele două puncte ($\vec{r}$ şi $\vec{r} + \vec{r_n}$) sunt absolut identice în ce priveşte câmpul cristalin şi acţiunea lui asupra electronului. În relaţia de mai sus $\vec{a_1}$, $\vec{a_2}$ şi $\vec{a_3}$ sunt vectorii fundamentali ai reţelei cristaline, iar $\vec{n_1}$, $\vec{n_2}$ şi $\vec{n_3}$ sunt nişte numere întregi. De aici rezultă că energia potenţială de interacţiune a electronului în câmpul cristalin trebuie să fie o funcţie periodică, adică,

$$U(\vec{r} + \vec{r_n}) = U(\vec{r}) \quad .$$

Dacă definim prin $\hat{T}(\vec{n})$ operatorul de translaţie care deplasează spaţiul considerat cu un vector $\vec{r}_n$ în aşa fel încât coordonatele oricărui punct $\vec{r}$ se modifică cu cantitatea $\vec{r}_n$, atunci putem scrie,

$$\hat{T}(\vec{n})f(\vec{r}) = f(\vec{r}+\vec{r}_n) \quad , \tag{5.6.3}$$

unde $f(\vec{r})$ este o funcţie oarecare de coordonate. Dacă descompunem în serie Taylor funcţia $f(\vec{r}+\vec{r}_n)$, în vecinătatea punctului $\vec{r}$, obţinem

$$f(\vec{r}+\vec{r}_n) = \sum_{m=o}^{\infty} \frac{1}{m!} \cdot \frac{d^m f(\vec{r})}{d\vec{r}^{\,m}} \cdot \vec{r}_n{}^m = \left(\sum_{m=o}^{\infty} \frac{1}{m!} \cdot \vec{r}_n^{\,m} \nabla^m \right) f(\vec{r}) =$$

$$= e^{(\vec{r}_n \cdot \nabla)} \cdot f(\vec{r}) = \hat{T}(\vec{n}) f(\vec{r}) \; ; \left(\Delta \equiv \frac{d}{d\vec{r}} \right) , \tag{5.6.4}$$

De aici rezultă că operatorul de translaţie este de forma,

$$\hat{T}(\vec{n}) = e^{(\vec{r}_n \cdot \nabla)} \tag{5.6.5}$$

Dacă aplicăm acest operator funcţiei periodice $U(\vec{r})$ rezultă că,

$$\hat{T}(\vec{n})\, U(\vec{r}) = U(\vec{r}+\vec{r}_n) = U(\vec{r}) \quad . \tag{5.6.6}$$

Prin urmare, orice funcţie periodică este o funcţie proprie a operatorului de translaţie care are ca valoare proprie unitatea.

Dacă aplicăm acum operatorul de translaţie unui produs dintre energia potenţială $U(\vec{r})$ (care este un operator) şi o funcţie de undă arbitrară, putem scrie că ,

$$\hat{T}(\vec{n})\,\hat{U}(\vec{r})\,\psi(\vec{r}) = \hat{T}(\vec{n})\,U(\vec{r})\,\psi(\vec{r}) = U(\vec{r}+\vec{r}_n)\cdot\psi(\vec{r}+\vec{r}_n) =$$

$$= U(\vec{r})\psi(\vec{r}+\vec{r}_n) = \hat{H}(\vec{n})\,\hat{T}(\vec{r})\psi(\vec{r}) \tag{5.6.7}$$

şi deci,

$$\hat{T}(\vec{n})\,\hat{U} - \hat{U}\,\hat{T}(\vec{n}) = 0 \quad , \tag{5.6.8}$$

ceea ce înseamnă că operatorul de translaţie comută cu operatorul energiei potenţiale. La fel se poate arăta că operatorul energiei cinetice comută cu operatorul de translaţie. Ţinând cont de faptul că operatorul energiei cinetice are forma,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \quad ,$$

rezultă că,

$$\hat{T}\hat{T}(\vec{n}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!}\cdot(\vec{r}_n^{\,k}\cdot\nabla^k) =$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty}\left(\frac{1}{k!}\vec{r}_n^{\,k}\nabla^k\right)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right) = \hat{T}(\vec{n})\hat{T} \quad . \qquad (5.6.9)$$

Din relaţiile (5.6.7) şi (5.6.8) rezultă imediat că hamiltonianul comută cu operatorul de translaţie, adică,

$$\hat{H}\hat{T}(\vec{n}) - \hat{T}(\vec{n})\hat{H} = 0 \quad ,$$

şi deci operatotul $\hat{T}(\vec{n})$ este o mărime care se conservă în timp,

$$\frac{d\hat{T}(\vec{n})}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\left\{\hat{T}(\vec{n})\hat{H} - \hat{H}\hat{T}(\vec{n})\right\} \equiv \left[\hat{H}, \hat{T}(\vec{n})\right] \quad . \qquad (5.6.10)$$

Din această relaţie rezultă că operatorii $\hat{T}(\vec{n})$ şi $\hat{H}$ au acelaşi sistem de funcţii proprii.

Să considerăm acum operatorul invers $\hat{T}^{-1}(\vec{n})$ al operatorului de translaţie $\hat{T}(\vec{n})$. Produsul dintre operatorul direct şi operatorul invers lasă spaţiul neschimbat, adică se realizează o operaţie unitară, definită prin operatorul $\hat{I}$,

$$\hat{T}(\vec{n})\hat{T}^{-1}(\vec{n}) \equiv \hat{T}^{-1}(\vec{n})\hat{T}(\vec{n}) \equiv \hat{I} \quad . \qquad (5.6.11)$$

$$\hat{I}f(\vec{r}) = f(\vec{r}) \quad .$$

Din definiţia operatorului $\hat{T}(\vec{n})$ rezultă că $\hat{T}^{-1}(\vec{n})$ realizează o translaţie a spaţiului cu vectorul $(-\vec{r}_n)$.

$$\hat{T}^{-1}(\vec{n}) = \left[e^{(\vec{r}_n\cdot\nabla)}\right]^{-1} = e^{(-\vec{r}_n\cdot\nabla)} = \hat{T}(-\vec{n}) \quad . \qquad (5.6.12)$$

Dacă operatorul de translaţie este aplicat de s ori asupra unei funcţii periodice, atunci se obţine o deplasare a spaţiului cu vectorul $s\cdot\vec{r}_n$ şi deci,

$$\hat{T}^s(\vec{n}) = \hat{T}(s\vec{n}) \qquad (5.6.13)$$

Să presupunem acum că $\psi(\vec{r})$ şi $T(\vec{n})$ este funcţia şi respectiv, valoarea proprie a operatorului de translaţie, adică

$$\hat{T}(\vec{n})\psi(\vec{r}) = T(\vec{r})\psi(\vec{r}) \quad . \qquad (5.6.14)$$

Valorile proprii ale operatorului $\hat{T}^l(\vec{n})$ depind de $T(\vec{r})$, conform relaţiei,

$$\hat{T}^l(\vec{n})\psi(\vec{r}) = \hat{T}^{l-1}(\vec{n})T(\vec{n})\psi(\vec{r}) = \ldots = T^l(\vec{n})\psi(\vec{r}) \quad . \qquad (5.6.15)$$

Din relaţiile (5.6.13) şi (5.6.15) rezultă că,

$$\hat{T}^l(\vec{n}) = \hat{T}(l\vec{n}) \quad . \qquad (5.6.16)$$

O astfel de relaţie este valabilă numai pentru o funcţie exponenţială. Dacă scriem pentru $T(\vec{n})$ relaţia,

$$T(\vec{n}) = e^{i\varphi(\vec{r}_n)} \quad , \qquad (5.6.17)$$

atunci putem verifica uşor că este satisfacută relaţia (5.6.16).

Deoarece toate translaţiile de vector $\vec{r}_n$ sunt rezultatul unor translaţii de-a lungul celor trei axe de referinţă rezultă că relaţiile (5.6.16) şi (5.6.17) vor fi satisfăcute numai dacă $\varphi(\vec{r}_n)$ este o funcţie scalară lineară de forma,

$$\varphi(\vec{r}_n) = (\vec{k}\cdot\vec{r}_n) = k_1 n_1 a_1 + k_2 n_2 a_2 + k_3 n_3 a_3 \quad . \qquad (5.6.18)$$

Cum condiţiile de normare sunt independente de alegerea originii sistemului de axe putem scrie,

$$1 = \int |\psi(\vec{r}+\vec{r}_n)|^2 \, d\tau = \left|e^{i\varphi(\vec{r}_n)}\right|^2 \int |\psi(\vec{r})|^2 \, d\tau = \left|e^{i\varphi(\vec{r})}\right| \quad . \qquad (5.6.19)$$

Prin urmare $\varphi(\vec{r})$ este o funcţie reală şi deci şi vectorul $\vec{k}$ va fi, de asemenea, un vector real. Acest vector are dimensiunea inversă lungimii şi îl vom numi *vector de undă*. Semnificaţia acestei noţiuni va fi argumentată în continuare şi prin alte consideraţiuni. Astfel, noi putem scrie,

$$\hat{T}(\vec{n})\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}+\vec{r}_n) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)}\cdot\psi(\vec{r}) = T(\vec{n})\psi(\vec{r}) \quad . \qquad (5.6.20)$$

Aşa cum am văzut mai sus, funcţiile proprii ale operatorilor $\hat{T}(\vec{n})$ şi $\hat{H}$ sunt identice şi acest lucru ne permite să scriem funcţiile proprii ale hamiltonianului $\hat{H}$ sub forma,

$$\psi(\vec{r} + \vec{r}_n) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_n)} \cdot \psi(\vec{r}) \quad . \tag{5.6.21}$$

Vectorul $\vec{k}$ caracterizează toate funcţiile de undă şi acest lucru va fi marcat în continuare prin utilizarea lui ca indice la funcţiile de undă,

$$\psi(\vec{r}) = \psi_k(\vec{r}) \quad .$$

Ţinând cont de relaţia,

$$\hat{H}\,\psi_k(\vec{r}) = E\,\psi_k(\vec{r}) \quad , \tag{5.6.22}$$

rezultă că şi energia E trebuie să fie o funcţie de vectorul de undă $\vec{k}$. Stabilirea dependenţei,

$$E = E(\vec{k}) \quad ,$$

constituie una din problemele fundamentale ale fizicii corpului solid.

Din cele arătate mai sus rezultă că problema determinării funcţiilor proprii ale operatorului de translaţie este legată direct de problema rezolvării ecuaţiei lui Schrödinger, iar forma lor va depinde de funcţia care descrie energia potenţială $U(\vec{r})$. Se poate arăta însă că fără a rezolva ecuaţia lui Schrödinger se pot obţine unele informaţii cu caracter general asupra funcţiilor de undă. În acest scop să reamintim faptul că funcţia proprie a operatorului $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ este de forma,

$$\psi(\vec{r}) = A \cdot \exp\left[i(\vec{k} \cdot \vec{r})\right] \quad , \tag{5.6.23}$$

şi trebuie să satisfacă relaţia,

$$\nabla\psi(\vec{r}) = i\vec{k}\,\psi(\vec{r}) \quad .$$

Acecaşi funcţie este, în acelaşi timp, şi funcţie proprie a operatorului ∇^l şi deci şi a operatorului $\hat{T}(\vec{n})$. Printr-o substituţie directă este uşor de verificat că funcţia $\exp|i(\vec{k} \cdot \vec{r})|$ este o funcţie proprie a operatorului de translaţie. Astfel, avem,

$$\hat{T}(\vec{n})e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} = \left(\sum_{m=o}^{\infty}\frac{1}{m!}\vec{r}_n^{\,m}\nabla^m\right)\cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} =$$

$$= \sum_{m=o}^{\infty}\frac{1}{m!}(\vec{r}_n\cdot i\vec{k})^m\cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} =$$

$$= e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}\cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} = T(\vec{n})e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)} \quad . \qquad (5.6.24)$$

Să remarcăm faptul că funcţiile de accastă formă nu sunt singurele care pot fi funcţii proprii ale operatorului de translaţie. De exemplu, dacă înmulţim funcţia $\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r})]$ cu o funcţie periodică oarecare $\varphi(\vec{r})$, caresatisfacecondiţia, $\varphi(\vec{r}+\vec{r}_n) = \varphi(\vec{r})$, atunci produsul rezultant va fi tot o funcţie proprie a operatorului de translaţie $\hat{T}(\vec{n})$. Astfel, noi ajungem la un rezultat foarte important şi anume că soluţia ecuaţiei Schrödinger, pentru electronul care se află în câmpul periodic $U(\vec{r}+\vec{r}_n) = U(\vec{r})$, trebuie să fie de forma,

$$\psi_k(\vec{r}) = \varphi_k(\vec{r})\,e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} \quad , \qquad (5.6.25)$$

unde $\varphi_k(\vec{r}+\vec{r}_n) = \varphi_k(\vec{r})$, este o funcţie periodică cu acecaşi perioadă ca şi câmpul potenţial $U(\vec{r})$. Factorul $\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r})]$ reprezintă o undă plană care se propagă pe direcţia vectorului de undă $\vec{k}$. Expresia (5.6.25), care defineşte funcţia $\psi_k(\vec{r})$ se numeşte *undă Bloch* (F.Bloch, 1928). Indicele k din funcţia $\varphi_k(\vec{r})$ denotă faptul că pentru diferite valori ale lui $\vec{k}$ se obţin funcţii $\varphi(\vec{r})$ diferite. Denumirea de *undă Bloch* sau *funcţie de undă Bloch* este justificată prin faptul că avem de-a face cu o undă plană $\exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r})]$ a cărei amplitudine variabilă $\varphi_k(\vec{r})$ este modulată de perioada reţelei cristaline. Forma concretă a funcţiei $\varphi_k(\vec{r})$ este determinată de forma câmpului cristalin periodic care acţionează asupra electronului.

Funcţia de undă pentru electronul din cristal depinde nu numai de vectorul de undă $\vec{k}$, ci şi de numărul n al benzii energetice în care se află electronul sau de alte numere cuantice suplimentare (noi le vom nota cu j), ce caracterizează diferite stări degenerate ale electronului pentru anumite valori ale lui n şi $\vec{k}$. Prin urmare, într-o formă mai generală, pentru funcţia de undă Bloch putem scrie,

$$\Psi_{nkj} = \varphi_{nkj}(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{K}\cdot\vec{r})} \quad . \tag{5.6.26}$$

În continuare vom urmări câteva proprietăţi interesante care rezultă din soluţia ecuaţiei lui Schrödinger sub formă de funcţii Bloch.

Trebuie să remarcăm însă faptul că introducerea noţiunii de undă Bloch pentru a descrie comportarea electronului din solidul cristalin s-a dovedit a fi foarte productivă, deschizând calea spre rezolvarea de principiu, iar uneori chiar concret, a unor probleme legate de spectrul energetic al electronilor în cristal, de interacţiune a radiaţiei electromagnetice cu solidul, etc.

5.7. VECTORUL DE UNDĂ ŞI CVASIIMPULSUL ELECTRONULUI ÎN CRISTAL .

Să analizăm câteva proprietăţi interesante care rezultă din soluţia ecuaţiei Schrödinger sub formă de funcţii Bloch. Fie $\vec{K}_1$ şi $\vec{K}_2$ vectorii de undă a două particule care nu interacţionează. Funcţia de undă pentru un sistem de două particule care nu interacţionează va avea forma,

$$\Psi_k(\vec{r}) = \Psi_{k_1}(\vec{r}) \cdot \Psi_{k_2}(\vec{r}) \quad , \tag{5.7.1}$$

şi, dacă ţinem cont de condiţia de translaţie (5.6.21), atunci

$$\Psi_k(\vec{K}) = \Psi_k(\vec{r}+\vec{r}_n) = \Psi_{k_1}(\vec{r}+\vec{r}_n) \cdot \Psi_{k_2}(\vec{r}+\vec{r}_n) \quad ,$$

sau

$$e^{i(\vec{K}+\vec{r}_n)} \cdot \psi_k(\vec{r}) = e^{i(\vec{K}_1+\vec{r}_n)} \cdot \psi_{k_1}(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{K}_2+\vec{r}_n)} \cdot \psi_{k_2}(\vec{r}) =$$

$$= e^{i(\vec{K}_1+\vec{K}_2\cdot\vec{r}_n)} \cdot \psi_{k_1}(\vec{r})\,\psi_{k_2}(\vec{r}) \quad . \tag{5.7.2}$$

şi, ţinând cont de (5.7.1), rezultă imediat,

$$e^{i(\vec{K}+\vec{r}_n)} = e^{i(\vec{K}_1+\vec{K}_2\cdot\vec{r}_n)} \quad .$$

Această relaţie este satisfăcută dacă, şi numai dacă, este îndeplinită condiţia,

$$\vec{K} = \vec{K}_1 + \vec{K}_2 + \vec{g} \quad . \tag{5.7.3}$$

unde $\vec{g}$ este un vector oarecare al reţelei reciproce. Dacă $\vec{g}$ este un vector al reţelei reciproce, atunci el poate fi scris sub forma,

$$\vec{g} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3 \quad , \qquad (5.7.4)$$

unde g_1, g_2 şi g_3 sunt nişte numere întregi (pozitive sau negative), iar $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ şi $\vec{b}_3$ sunt vectorii fundamentali ai reţelei reciproce, definiţi prin relaţiile,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} ; \vec{b}_2 = \frac{2\pi(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} ; \vec{b}_3 = \frac{2\pi(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} . \qquad (5.7.4')$$

Cum,

$$\vec{r}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad ,$$

rezultă că produsul scalar,

$$\vec{g} \cdot \vec{r}_n = 2\pi \cdot (g_1 n_1 + g_2 n_2 + g_3 n_3) = 2\pi \cdot (nr.\hat{i}ntreg) = 2\pi \cdot m \quad , \qquad (5.7.6)$$

şi deci,

$$e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)} = e^{i(\vec{k}+\vec{g}.\vec{r}_n)} = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)} \cdot e^{i(\vec{g}\cdot\vec{r}_n)} =$$
$$= e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)} \cdot e^{i(2\pi m)} = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)} .$$

deoarece $\exp[2\pi m i] = 1$. De aici rezultă că stările cu vectorii de undă $\vec{k}$ şi $\vec{k}+\vec{g}$ sunt echivalente din punct de vedere fizic şi că electronii care se află pe aceste stări trebuie să aibă aceeaşi energie. Altfel spus, energia este o funcţie periodică de vectorul de undă, adică

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}+\vec{g}) \quad . \qquad (5.7.7)$$

Prin urmare, în spaţiul vectorilor de undă $\vec{k}$, atât funcţia de undă cât şi energia electronilor sunt funcţii periodice de vectorul de undă, cu perioada $\vec{g}$. Astfel, dacă în spaţiul $\vec{k}$ se construieşte reţeaua reciprocă a cristalului pe vectorii fundamentali $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ şi $\vec{b}_3$, rezultă că tot spaţiul $\vec{k}$ poate fi împărţit în regiuni (celule elementare), care conţin puncte ce corespund unor stări echivalente din punct de vedere fizic.

Celula elementară a unei astfel de reţele conţine în sine întreaga perioadă de variaţie a funcţiei de undă, adică toate stările neechivalente ale electronului în cristal. Aceste regiuni se numesc *zone Brillouin*. Prima zona brillouin este un poliedru de volum minim, construit în vecinătatea

originii spaţiului $\vec{k}$ şi care conţine toate stările fizice posibile ale electronului. Să presupunem că noi am reuşit să construim un astfel de poliedru.

Acest poliedru se bucură de proprietatea că orice punct din spaţiul $\vec{k}$ se poate obţine prin translatarea unui punct din interiorul lui cu un anumit vector $\vec{g}$ al reţelei reciproce şi invers, orice punct din spaţiul $\vec{k}$ poate fi translatat într-un punct echivalent fizic din interiorul acestui poliedru. Să ne oprim, în continuare, mai în detaliu, asupra noţiunii de cvasiimpuls.

Aşa cum se ştie unele mărimi fizice se bucură de o proprietate remarcabilă şi anume ele se conservă în timp, rămânând invariabile la anumite transformări, în condiţii bine definite. De exemplu, impulsul $\vec{p} = m\vec{v}$ se conservă când o particulă se deplasează într-un spaţiu în care energia potenţială este constantă. La fel, momentul cinetic al unei particule se conservă într-un câmp cu simetrie radială.

În general, suportul fizic pentru orice lege de conservare trebuie căutat în anumite proprietăţi de simetrie ale spaţiului şi timpului. Putem astfel afirma că existenţa unei anumite proprietăţi de simetrie a spaţiului va determina conservarea unei anumite mărimi fizice. Dacă sub acţiunea unui anumit factor extern se modifică simetria sistemului fizic, atunci se va modifica corespunzător şi mărimea fizică sub acţiunea aceluiaşi factor extern.

Din mecanica cuantică mai reamintim faptul că dacă o anumită mărime fizică nu depinde explicit de timp, atunci operatorul corespunzător acestei mărimi $\hat{L}$ va comuta cu hamiltonianul $\hat{H}$, adică

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = [\,\hat{H}, \hat{L}\,] = \frac{1}{i\hbar}[\,\hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L}\,] = 0 \ . \qquad (5.7.8)$$

Să considerăm acum mişcarea unui electron în câmpul periodic din interiorul unei reţele cristaline. Din cele arătate mai sus rezultă că, datorită simetriei de translaţie a câmpului potenţial al reţelei ar trebui să rezulte o mărime fizică care se conservă atunci când o particulă se mişcă în acest câmp. Această mărime o vom numi *cvasiimpuls* şi este o consecinţă a faptului că operaţia de translaţie cu un număr întreg de perioade nu modifică proprietăţile spaţiului cristalin.

Noţiunea de cvasiimpuls este similară cu noţiunea de impuls care reflectă omogenitatea şi invarianta proprietăţilor spaţiului în cazul unor deplasări arbitrare. În continuare vom arăta că multe din proprietăţile cvasiimpulsului sunt similare cu cele ale impulsului.

Dacă notăm cu $\vec{P}$ cvasiimpulsul atunci operatorul corespunzător $\hat{P}$ trebuie să comute cu hamiltonianul reţelei cristaline, adică

$$\hat{P}\hat{H} - \hat{H}\hat{P} = 0 \quad . \tag{5.7.9}$$

De aici rezultă că dacă avem un electron în câmpul unei reţele cristaline, atunci operatorii $\hat{H}$ şi $\hat{P}$ vor avea aceleaşi funcţii proprii, iar între valorile lor proprii E şi $\vec{P}$ trebuie să existe o relaţie funcţională, de forma

$$E = E(\vec{P}) \quad . \tag{5.7.10}$$

Cu alte cuvinte, energia electronului din reţeaua cristalină este o funcţie de cvasiimpuls.

Trebuie remarcat faptul că proprietatea de comutativitate a operatorilor $\hat{P}$ şi $\hat{H}$ face ca operatorul cvasiimpulsului să nu mai aibă forma obişnuită $-i\hbar\nabla$, ca în cazul impulsului. Într-adevăr, pentru impulsul electronului care se deplasează în interiorul reţelei cristaline putem scrie,

$$\frac{d\hat{p}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{p}\hat{H} - \hat{H}\hat{p}\right] = -(\nabla U) = \vec{F}_i \quad . \tag{5.7.11}$$

De aici rezultă că între operatorii $\hat{P}$ şi $\hat{p}$ trebuie să existe o anumită relaţie. Să observăm faptul că, dacă câmpul cristalin tinde spre o valoare constantă, adică $\Delta U \longrightarrow 0$, atunci impulsul va avea o valoare identică cu cvasiimpulsul. Astfel, noi am putea exprima operatorul $\hat{P}$ sub forma,

$$\hat{P} = -i\hbar\nabla + i\hbar\hat{\gamma}(\vec{r}) \quad , \tag{5.7.12}$$

unde operatorul $\hat{\gamma}(\vec{r}) \longrightarrow 0$, când $\nabla U \longrightarrow 0$ şi în plus, trebuie să asigure proprietatea de comutativitate a operatorilor P şi H. Pentru a determina forma operatorului $\hat{P}$ vom utiliza ecuaţia cu ajutorul căreia se calculează funcţiile proprii şi valorile proprii,

$$\hat{P}\psi_k(\vec{r}) = \vec{P}\psi_k(\vec{r}) \quad . \tag{5.7.13}$$

Reamintim faptul că $\psi_k(\vec{r})$ sunt funcţiile proprii atât ale hamiltonianului $\hat{H}$ cât şi ale operatorului $\hat{P}$. Înlocuind operatorul $\hat{P}$ din relaţia (5.7.12) în ecuaţia (5.7.13) obţinem,

$$\hat{P}\psi_k(\vec{r}) = -i\hbar\vec{k}\psi_k(\vec{r}) + e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}\cdot(-i\hbar\nabla\varphi_k(\vec{r})) + i\hbar\hat{\gamma}\psi_k(\vec{r}) =$$

$$= \hbar\vec{k}\psi_k(\vec{r}) + i\hbar\left[\hat{\gamma} - \nabla\ln\varphi_k(\vec{k})\right]\psi_k(\vec{r}) = \vec{P}\psi_k(\vec{r}) \quad . \tag{5.7.14}$$

De aici rezultă că dacă,

$$\hat{\gamma} \equiv \left(\nabla \ln \varphi_k(\vec{k})\right) \quad , \tag{5.7.15}$$

atunci,

$$\hat{P}\,\psi_k(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\psi_k(\vec{r}) = \vec{P}\psi_k(\vec{r}) \quad . \tag{5.7.16}$$

Prin urmare valoarea proprie a operatorului $\hat{P}$ este

$$\vec{P} = \hbar\vec{k} \quad . \tag{5.7.17}$$

Din relaţia (5.7.15) observăm că operatorul $\hat{\gamma}$ este un operator de multiplicare, care depinde de forma câmpului potenţial $U(\vec{r})$ prin intermediul funcţiei periodice $\varphi_k(\vec{r})$. Când $\nabla U(\vec{r})$ tinde spre zero, funcţiile $\varphi_k(\vec{r})$ tind spre o valoare constantă, iar $\hat{\gamma}$ va tinde spre zero. În aceste condiţii noi ajungem la identitatea dintre impuls şi cvasiimpuls.

Să presupunem acum că peste câmpul periodic al reţelei $U(\vec{r})$ se suprapune un câmp potenţial extern $V(\vec{r})$ căruia îi corespunde operatotul $\hat{V}$. În aceste condiţii putem scrie,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{H}_o + \hat{V} \quad , \tag{5.7.18}$$

unde $\hat{H}_o$ este hamiltonianul electronului în absenţa câmpului extern. Ţinând cont de faptul că $\hat{P}$ comută cu $\hat{H}_o$ şi că $\hat{\gamma}$ comută cu $\hat{V}$ ca fiind operatori de multiplicare, rezultă că pentru derivata cvasiimpulsului în raport cu timpul putem scrie,

$$\frac{d\hat{P}}{dt} = \left[\hat{H}, \hat{P}\right] = \left[\hat{V}, \hat{P}\right] = \frac{1}{i\hbar}\left\{(-i\hbar\nabla)V - V(-i\hbar\nabla)\right\} = -(\nabla V) = \vec{F}_e \quad . \tag{5.7.19}$$

Din această relaţie rezultă că cvasiimpulsul variază în timp numai datorită forţei externe,

$$\vec{F}_e = -\nabla V(\vec{r}) \quad , \tag{5.7.20}$$

cauzată de câmpul extern aplicat. De aici putem trage concluzia că orice perturbare a câmpului cristalin ideal va determina o variaţie a cvasiimpulsului $\vec{P} = \hbar\vec{k}$ şi deci şi o dispersie a undelor electronice.

Perturbarea câmpului cristalin poate fi cauzată de defectele structurale ale reţelei cristaline sau de oscilaţiile termice ale atomilor din nodurile reţelei cristaline. Dispersia undelor electronice, cauzată de astfel de perturbaţii ale câmpului cristalin va determina, de exemplu, o valoare finită a rezistenţei electrice. Astfel, dacă din exterior se aplică un câmp potenţial $V(\vec{r})$ asupra unei reţele cristaline ideale, cvasiimpulsul nu se va modifica în timp decât sub acţiunea forţei externe $\vec{F}_e = -\nabla V(\vec{r})$ în timpce, impulsulobişnuitsevamodificaatâtsubacţiuneaforţelorexterne cât şi sub acţiunea forţelor interne $\vec{F}_i = -\nabla U(\vec{r})$, conform relaţiei,

$$\frac{d\hat{p}}{dt} = \vec{F}_i + \vec{F}_e \quad . \tag{5.7.21}$$

Energia electronului în reţeaua cristalină depinde de cvasiimpulsul $\vec{P} = \hbar\vec{k}$ sau de vectorul de undă $\vec{k}$. Forma funcţiei $E(\vec{k})$ se poate obţine explicit prin rezolvarea ecuaţiei Schrödinger,

$$\hat{H}\psi_k(\vec{r}) = E(\vec{k})\psi_k(\vec{r}) \quad . \tag{5.7.22}$$

De la această ecuaţie putem trece la o alta ecuaţie, pentru $\varphi_k(\vec{r})$. Într-adevăr, putem scrie relaţiile,

$$\nabla\psi_k(\vec{r}) = i\psi_k(\vec{r}) + e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}\cdot\left[\nabla\varphi_k(\vec{r})\right]$$

$$\Delta\psi_k(\vec{r}) = i\vec{k}\left[i\vec{k}\psi_k(\vec{r}) + e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}\cdot(\Delta\varphi_k(\vec{r})\right] +$$

$$+ i\vec{k}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}\cdot\nabla\varphi_k(\vec{r}) + e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}\cdot\Delta\varphi_k(\vec{r}) \quad ,$$

şi, introducând expresia pentru $\Delta\psi_k(\vec{r})$ în ecuaţia (5.7.22), obţinem

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[-\vec{k}^2\varphi_k(\vec{r}) + 2i(\vec{k}\cdot\nabla\varphi_k(\vec{r}) + \Delta\varphi_k(\vec{r})\right] +$$

$$+ U(\vec{r})\varphi_k(\vec{r}) = E(\vec{k})\varphi_k(\vec{r}) \quad , \tag{5.7.24}$$

sau,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi_k(\vec{r}) + \left[\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} - \frac{i\hbar^2}{m}\cdot(\vec{k}\cdot\nabla) + U(\vec{r})\right]\varphi_k(\vec{r}) =$$

$$= E(\vec{k})\varphi_k(\vec{r}) \quad . \tag{5.7.25}$$

Din această ecuaţie rezultă că $\varphi_k(\vec{r})$ depinde de vectorul de undă $\vec{k}$, ceea ce justifică indicele k pentru funcţia $\varphi(\vec{r})$. Cum energia este întotdeauna o funcţie reală rezultă că,

$$E^*(\vec{k}) = E(\vec{k}) \quad , \tag{5.7.26}$$

iar ecuaţia Schrödinger, pentru funcţia de undă complex-conjugată, va fi

$$\hat{H}^* \psi_k^*(\vec{r}) = E(\vec{k})\, \psi_k^*(\vec{r}) \quad . \tag{5.7.27}$$

Introducând relaţiile,

$$\hat{H}^* = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{r}) \quad ; \quad \psi_k^* = \varphi_k^*(\vec{r}) \cdot e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r})}$$

în (5.7.27), se obţine imediat,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi_k^*(\vec{r}) + \left[\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} + \frac{i\hbar^2}{m}(\vec{k}\nabla) + U(\vec{r})\right]\varphi_k^*(\vec{r}) =$$

$$= E(\vec{k})\varphi_k^*(\vec{r}) \quad . \tag{5.7.28}$$

Să scriem acum ecuaţia (5.7.25) pentru funcţia $\varphi_{-k}(\vec{r})$, cu vectorul de undă $(-\vec{k})$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi_{-k}(\vec{r}) + \left[\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} + \frac{i\hbar^2}{m}(\vec{k}\nabla) + U(\vec{r})\right]\varphi_{-k}(\vec{r}) =$$

$$= E(-\vec{k})\varphi_{-k}(\vec{r}) \quad . \tag{5.7.29}$$

Comparând acum ecuaţiile (5.7.28) şi (5.7.29) rezultă că dacă $\varphi_k^*(\vec{r}) = \varphi_{-k}(\vec{r})$, atunci ele sunt identice numai dacă,

$$E(\vec{k}) = E(-\vec{k}) \quad . \tag{5.7.30}$$

Din această relaţie rezultă că energia este o funcţie pară de vectorul de undă $\vec{k}$ şi deci, în vecinătatea unui punct de minim sau de maxim ($\vec{k} = \vec{k}_{min}$ sau $\vec{k} = \vec{k}_{max}$), dependenţa energiei de vectorul de undă k, într-o prima aproximaţie, ar trebui să fie de forma,

$$E(\vec{k}) = const. + a \cdot \vec{k}^2 \quad .$$

unde a este o constantă. Dacă considerăm spaţiul vectorilor de undă $\vec{k}$, cu axele principale k_x, k_y şi k_z, atunci ecuaţia,

$$E(\vec{k}) = const. \quad , \tag{5.7.31}$$

va descrie în spaţiul $\vec{k}$ o anumită suprafaţă, care se bucură de proprietatea că în fiecare punct de pe această suprafaţa energia electronului este aceeaşi. O astfel de suprafaţă se numeşte *suprafaţă izoenergetică*. Forma suprafeţelor izoenergetice determină în mod esenţial proprietăţile electrice şi optice ale semiconductorilor.

5.8. ZONELE BRILLOUIN.

Aşa cum s-a arătat în paragraful anterior, spaţiul vectorilor de undă $\vec{k}(k_x, k_y, k_z)$ poate fi împărţit într-un anumit număr de regiuni echivalente, care conţin toate stările fizice posibile şi care se numesc *zone Brillouin*. În continuare ne vom opri mai în detaliu asupra acestei noţiuni.

În ipoteza că energia electronului are o dependenţă de cvasiimpulsul $\vec{P} = \hbar \vec{k}$ de forma,

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad , \tag{5.8.1}$$

şi, ţinând cont de proprietatea de periodicitate a energiei electronului în reţeaua cristalină, exprimată prin relaţia (5.7.7), rezultă că putem scrie.

$$E(\vec{k}) - E(\vec{k}+\vec{g}) = \frac{\hbar^2}{2m}\left[(\vec{k}^2 - (\vec{k}+\vec{g})^2\right] = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\vec{g}^2 + 2\vec{k}\cdot\vec{g}\right] = 0$$

sau, mai simplu, avem

$$\left(\vec{k} + \frac{1}{2}\vec{g}, \vec{g}\right) = 0 \, . \tag{5.8.2}$$

Această relaţie are o semnificaţie fizică (şi geometrică) foarte clară. În esenţă noi ar trebui să găsim toate valorile lui $\vec{k}$ care satisfac ecuaţia (5.8.2). Mai întâi să observăm că vectorii $\vec{g}$ şi $\vec{k} + \frac{1}{2}\vec{g}$ sunt ortogonali. Să figurăm vectorul $\vec{g}$ iar la extremitatea lui să desenăm vectorul $\vec{k}$ cu originea în vârful lui $\vec{g}$ (fig.5.9). În continuare vom trasa un plan, AA', perpendicular pe mijlocul vectorului $\vec{g}$. Toţi vectorii din acest plan vor fi perpendiculari pe vectorul $\vec{g}$. Cum un vector situat în planul AA' se poate

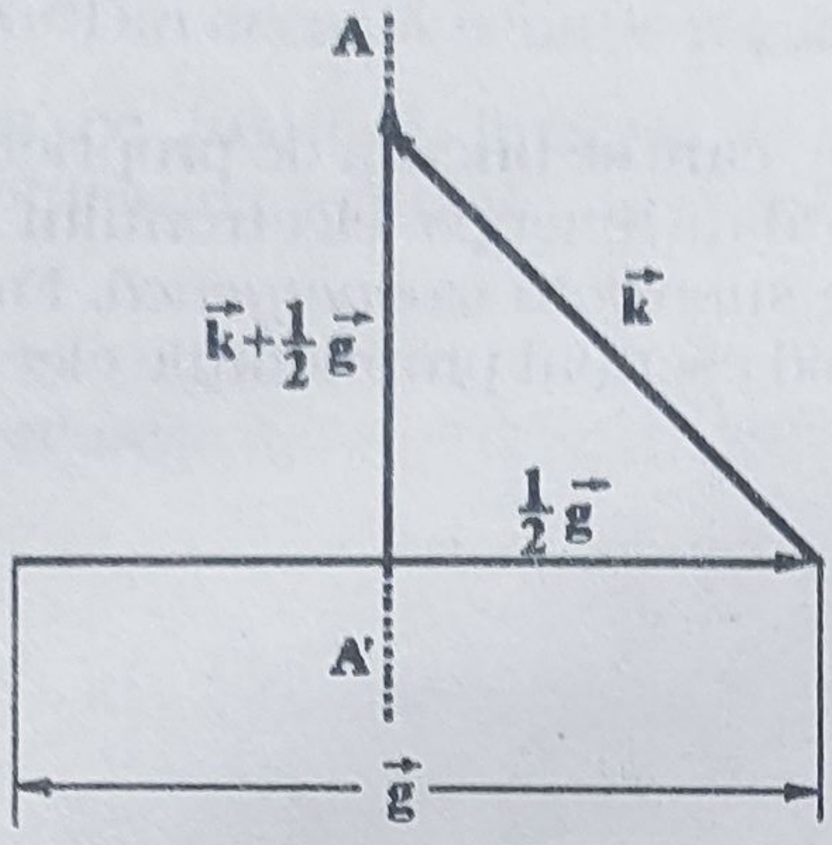


Fig.5.9. Interpretarea geometrică a ecuaţiei $\left(\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{g},\vec{g}\right)=0$

obţine prin sumarea vectorilor $\frac{1}{2}\vec{g}$ şi $\vec{k}$, cu condiţia ca extremitatea vectorului $\vec{k}$ să atingă planul AA', rezultă că toţi vectorii $\vec{k}$ a căror extremitate se află în planul AA' vor satisface ecuaţia (5.8.2), care nu este altceva decât ecuaţia unui plan perpendicular pe vectorul $\vec{g}$. Astfel, pentru a găsi toate valorile vectorilor $\vec{k}$, care satisfac ecuaţia (5.8.2), noi trebuie să fixăm mai întâi valorile vectorilor $\vec{g}$. Acestea se pot găsi uşor dacă în spaţiul $\vec{k}$ se construieşte reţeaua reciprocă care are ca vectori fundamentali vectorii $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ şi $\vec{b}_3$ şi unim toate nodurile acestei reţele cu originea $\vec{k}=0$ prin vectorii $\vec{g}$. Ansamblul de plane, perpendiculare pe mijloacele vectorilor $\vec{g}$, vor determina toţi vectorii $\vec{k}$ care satisfac ecuaţia (5.8.2). Astfel, ecuaţia (5.8.2) oferă posibilitatea de a construi zonele Brillouin pentru orice corp solid cristalin, pornind de la reţeaua reciprocă a reţelei cristaline directe. În figura 5.10 sunt reprezentate planele ale căror puncte satisfac ecuaţia (5.8.2) pentru diferiţi vectori $\vec{g}$. Zonele Brillouin de diferite ordine sunt marcate diferit. Pentru a delimita prima zonă trebuie determinat poliedrul de volum minim care conţine originea $\vec{k}=0$. Se determină apoi poliedrul următor, de volum mai mare din care, prin scăderea zonei Brillouin de ordinul întâi se obţine zona Brillouin de ordinul doi, etc. Să urmărim, în continuare un exemplu simplu şi anume, construirea zonelor Brillouin în cazul reţelei cristaline cubice simple.

Reţeaua reciprocă a unei reţele cubice simple este tot o reţea cubică simplă. Dacă originea coordonatelor, $\vec{k}=0$, se alege într-un anumit nod din reţeaua reciprocă atunci vom constata că faţă de acest nod există şase noduri mai apropiate. Prin mijloacele segmentelor care unesc originea cu cele şase noduri se pot trasa şase plane normale care sunt reciproc ortogonale. Aceste plane vor delimita în spaţiul $\vec{k}$ un cub cu muchia de $(2\pi/a)$ şi volumul $(2\pi/a)^3$. Remarcăm încă odată că originea $\vec{k}=0$ coincide cu un nod oarecare din reţeaua reciprocă care este construită pe vectorii fundamentali $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ şi $\vec{b}_3$, definiţi prin relaţiile (5.7.4').

Să considerăm acum încă un exemplu şi anume o reţea cubică cu feţe centrate. Reţeaua reciprocă a acestei reţele va fi o reţea cubică cu volum centrat. Dacă alegem ca origine a sistemului de axe nodul din centrul cubului, atunci, pe direcţia axelor, la distanţa $(2\pi/a)$, vom găsi şase noduri, care se află în centrele cuburilor adiacente. Unind originea $\vec{k}=0$ prin şase vectori cu cele şase noduri şi ducând planele perpendiculare pe mijloacele lor, acestea vor fi reciproc ortogonale şi vor delimita în spaţiu un cub. Vârfurile acestui cub sunt situate în punctele,

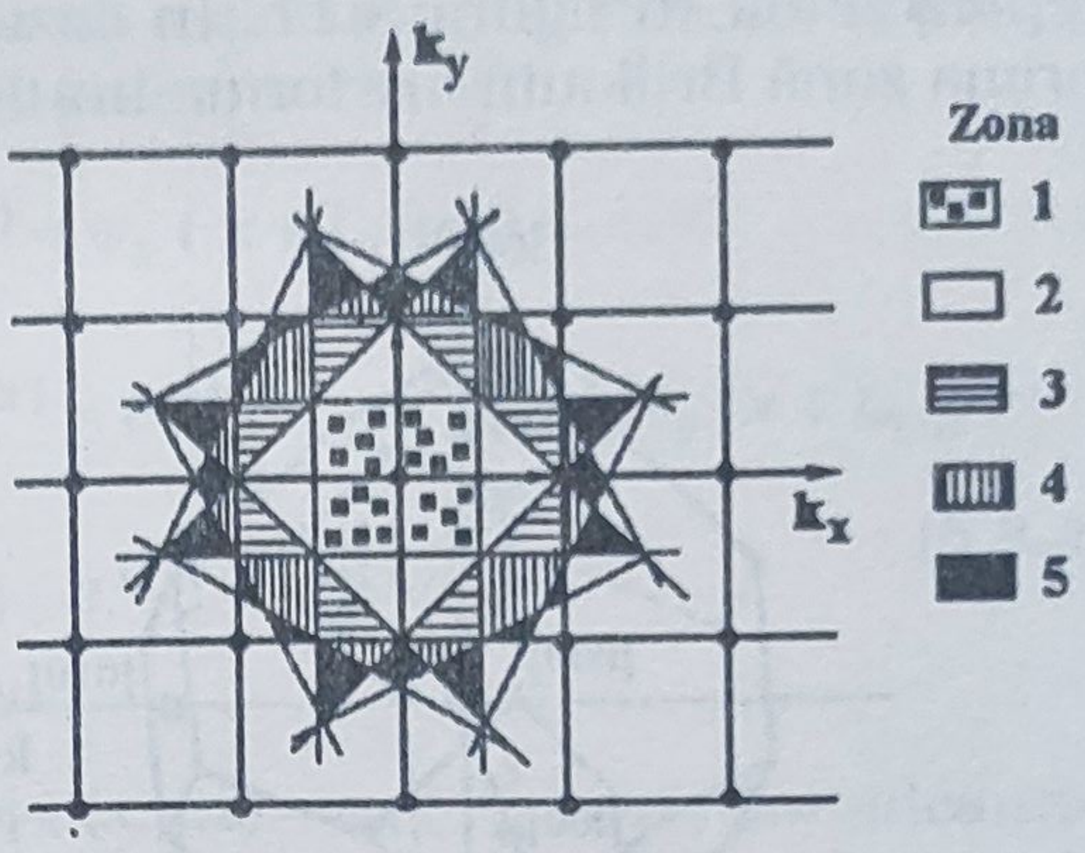


Fig.5.10.Primele cinci zone Brillouin in cazul unei reţele plane pătrate.

$$\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right);\left(-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right);\left(\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right);\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a}\right)$$

$$\left(-\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a}\right);\left(\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a}\right);\left(-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a}\right);\left(-\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right).$$

Mai departe vom trasa opt vectori care unesc originea cu cele opt vârfuri ale cubului şi prin mijloacele acestor vectori vom trasa opt plane perpendiculare (câte două plane perpendiculare pe fiecare diagonală a cubului format din cele şase plane trasate anterior). Aceste plane trec prin punctele,

$$\left(\frac{\pi}{2a},\frac{\pi}{2a},\frac{\pi}{2a}\right);\left(-\frac{\pi}{2a},\frac{\pi}{2a},\frac{\pi}{2a}\right);\left(\frac{\pi}{2a},-\frac{\pi}{2a},\frac{\pi}{2a}\right);\left(\frac{\pi}{2a},\frac{\pi}{2a},-\frac{\pi}{2a}\right)$$

$$\left(-\frac{\pi}{2a},-\frac{\pi}{2a},-\frac{\pi}{2a}\right);\left(\frac{\pi}{2a},-\frac{\pi}{2a},-\frac{\pi}{2a}\right)$$

$$\left(-\frac{\pi}{2a},\frac{\pi}{2a},-\frac{\pi}{2a}\right);\left(-\frac{\pi}{2a},-\frac{\pi}{2a},\frac{\pi}{2a}\right).$$

şi ele vor delimita în spaţiul $\vec{k}$ prima zonă Brillouin, care este reprezentată în figura 5.11. Acest poliedru are 14 feţe plane din care 6 sunt de formă pătratică iar 8 au o formă hexagonală regulată. Procedând într-un mod

similar noi am putea construi zonele Brillouin pentru orice tip de reţea cristalină. Zona Brillouin pentru cristalele cu reţea de tip diamant este reprezentată în figura 5.11. În cazul reţelelor cubice cu volum centrat, prima zonă Brillouin are forma unui dodecaedru regulat.

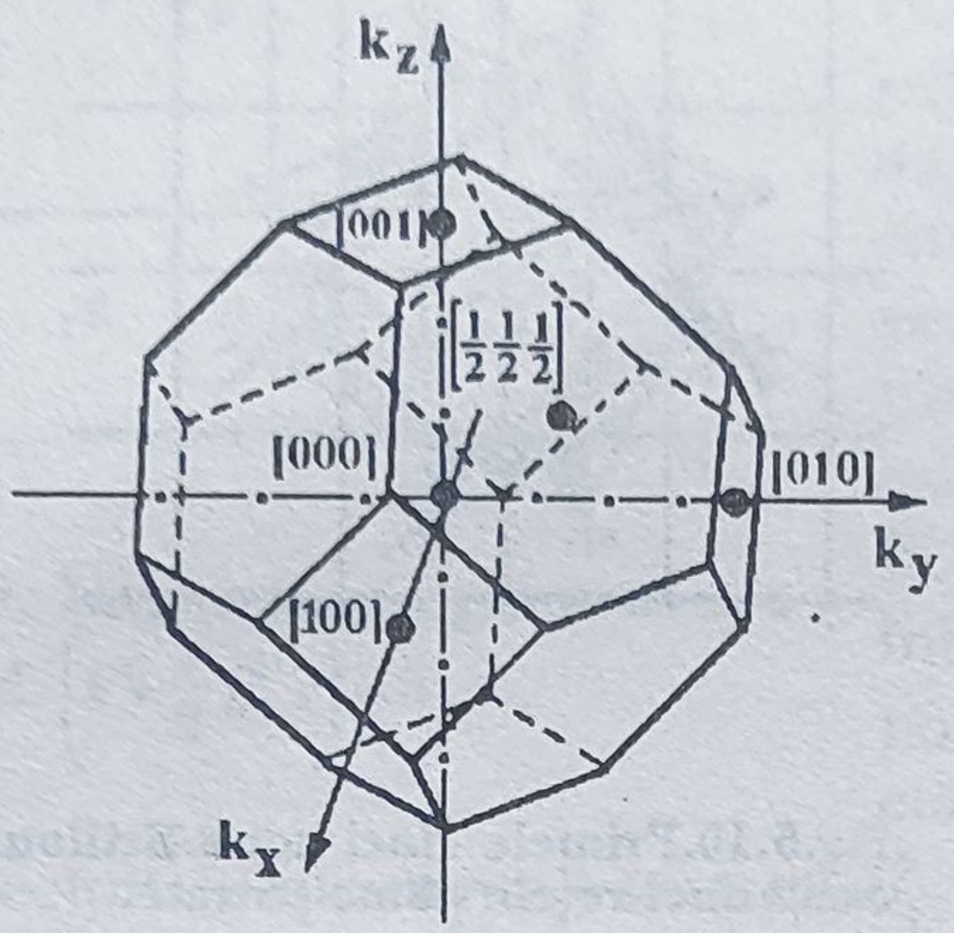


Fig 5.11.Prima zonă Brillouin a unei reţele cubice cu feţe centrate . Coordonatele punctelor sunt exprimate în unităţi (π/a).

Aşa cum remarcam la începutul acestui paragraf, fiecare zonă Brillouin conţine toate stările fizice posibile şi neechivalente din cristal. Cum se poate calcula numărul acestor stări ? În acest scop remarcăm faptul că în condiţii reale electronii se mişcă în regiuni limitate ale spaţiului, de exemplu, în interiorul unui corp cristalin de dimensiuni finite. De aici rezultă că trebuie rezolvată ecuaţia lui Schrödinger pentru un cristal de dimensiuni finite şi în condiţii la limită prestabilite, adică trebuiesc fixate atât valorile funcţiilor de undă cât şi valorile derivatelor funcţiilor de undă în raport cu coordonatele pe suprafeţele care delimitează cristalul.

În aceste condiţii apar noi dificultăţi cauzate de perturbarea simetriei de translaţie a câmpului cristalin de condiţiile la limită care, datorită complexităţii proceselor fizice care au loc la suprafaţa cristalului, nu pot fi formulate uşor. În condiţii normale însă, dimensiunile cristalelor studiate sunt suficient de mari şi fenomenele de suprafaţă nu afectează decisiv procesele fizice care au loc în interiorul cristalului. Această observaţie ne permite să introducem aşa numitele condiţii la *limită ciclice*. În acest scop vom considera un cristal de formă paralelipipedică, cu muchiile L_1, L_2, L_3 şi volumul $V = L_1 L_2 L_3$. Dacă am presupune că tot spaţiul este umplut cu cristale de această formă, atunci câmpul cristalin şi-ar conserva proprietatea legată de simetria de translaţie. Cum punctele ale căror coordonate diferă printr-un număr întreg de muchii L_1, L_2 şi L_3 sunt

echivalente, condiţiile la limită, în înţelesul lor obişnuit, sunt înlocuite prin condiţii de echivalenţă ale proprietăţilor fizice ale cristalelor în punctele $x + L_1$, $y + L_2$ şi $z + L_3$. Astfel, condiţiile la limită obişnuite sunt înlocuite prin condiţiile de ciclicitate, care se pot scrie sub forma,

$$\psi(x,y,z) = \psi(x + L_1, y, z) = \psi(x, y + L_2, z) = \psi(x, y, z + L_3) \quad . \qquad (5.8.3)$$

Considerând funcţia de undă Bloch a electronului (5.6.25) şi ţinând cont de condiţiile de ciclicitate (5.8.3), putem scrie,

$$\psi_k = \varphi_k(\vec{r}\,) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}\,)} = \psi_k(x + L_1, y, z) =$$

$$= \varphi_k(x + L_1, y, z)\, e^{i\left| k_x (x + L_1) + k_y y + k_z z \right|} = e^{i k_x L_1} \cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}\,)} \cdot \varphi_k(x + L_1, y, z) =$$

$$= e^{i k_x L_1} \cdot \varphi_k(\vec{r}\,) \cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}\,)} = \psi_k \qquad (5.8.4)$$

Cum condiţia $\varphi_k(x + L_1, y, z) = \varphi_k(x, y, z) = \varphi_k(\vec{r}\,)$ este întotdeauna satisfacută deoarece muchiile L_1, L_2 şi L_3 conţin un număr întreg de perioade ale reţelei cristaline, iar $\varphi_k(\vec{r}\,)$ este o funcţie periodică a cărei perioadă este tot perioada reţelei cristaline, rezultă că din (5.8.4) putem scrie,

$$e^{i k_x L_1} = 1 \qquad (5.8.5)$$

această ecuaţie este satisfacută numai dacă factorul lui i de la exponenţială este un număr întreg de 2π, adică

$$k_x L_1 = 2\pi n_1 \quad ,$$

unde n_1 este un număr întreg, arbitrar ales. Din această egalitate rezultă imediat caracterul discret al vectorului de undă,

$$k_x = \frac{2\pi}{L_1} n_1 \;\; ; \;\; n_1 = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad (5.8.7)$$

Dacă ţinem cont şi de periodicitatea reţelei cristaline pe direcţiile axelor y şi z, atunci obţinem,

$$k_y = \frac{2\pi}{L_2} n_2 \;\; ; \;\; n_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

$$k_z = \frac{2\pi}{L_3} n_3 \;\; ; \;\; n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad (5.8.8)$$

Să notăm cu $(N_i + 1)$ numărul nodurilor şi cu a_i $(i = 1,2,3)$ perioadele pe direcţiile axelor x, y şi z. Astfel, putem scrie

$$L_i = N_i a_i \quad (i = 1,2,3) \, . \qquad (5.8.9)$$

Introducând aceste valori ale lui L_i în (5.8.7) şi (5.8.8), obţinem,

$$k_i = \frac{2\pi}{a_i} \cdot \frac{n_i}{N_i} = g_i \cdot \frac{n_i}{N_i} \quad (i = 1,2,3 \ \textit{sau} \ x,y,z) \ , \tag{5.8.10}$$

unde g_i sunt perioadele reţelei reciproce.

Ţinând cont de faptul că stările cu vectorii de undă $\vec{k}$ şi $\vec{k} = \vec{k} + \vec{g}$ sunt echivalente rezultă că noi putem fixa o limită superioară pentru numerele n_i ($i = 1,2,3$) şi vectorii de undă k_i şi anume,

$$n_i = N_i \ ; \ k_i = g_i \quad (i = 1,2,3 \ \textit{sau} \ x,y,z) \tag{5.8.11}$$

şi corespunzător, limitele inferioare,

$$n_i = 0 \ , \ k_i = 0 \ . \tag{5.8.12}$$

Fără a restrânge generalitatea, noi am putea presupune că,

$$\frac{n_i}{N_i} = \pm \frac{1}{2} \ ,$$

ceea ce conduce la valori simetrice ale lui k_i în raport cu $\vec{k} = 0$, adică

$$|k_i| = \frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{a_i} = g_i \cdot \frac{1}{2} = \frac{\pi}{a_i} \ , \tag{5.8.13}$$

sau,

$$-\frac{\pi}{a_i} \le k_i \le \frac{\pi}{a_i} \ , \tag{5.8.14}$$

unde,

$$n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \frac{N_i - 1}{2}, \ \pm \frac{N_i}{2} \ . \tag{5.8.15}$$

Din cele arătate mai sus rezultă că pentru un cristal cu dimensiuni finite vectorii de undă nu pot avea decât valori discrete. Pentru un cristal suficient de mare noi putem neglija caracterul discret al vectorului de undă, ceea ce ne permite să considerăm mărimile k_i ($i = x,y,z$) ca nişte mărimi cvasidiscrete. Cum cvasiimpulsul $\hbar \vec{k}$ are valori discrete rezultă că şi energia va avea tot valori discrete. Datorită faptului că intervalul

energetic dintre două valori succesive ale energiei $E(\vec{k})$ este mult mai mic decât (kT) noi putem neglija caracterul discret al energiei.

În concluzie remarcăm faptul că dacă reţeaua cristalină conţine $N = N_1 N_2 N_3$ noduri, atunci fiecare zonă Brillouin va conţine N stări fizice neechivalelnte, caracterizate prin vectorii de undă $\vec{k}_j$ ($j = 1,2,3,\ldots,N$) şi funcţiile de undă Bloch ψ_{k_j}.

Când se calculează diferite mărimi în mecanica cuantică se presupune că funcţiile de undă sunt normate. Modul de normare a funcţiilor de undă proprii ale operatorilor depinde de spectrul valorilor proprii. Astfel, dacă $\hat{Q}$ este un operator căruia îi corespund valorile proprii discrete Q_m şi Q_n şi funcţiile de undă proprii $\psi_m(\vec{r})$ şi $\psi_n(\vec{r})$ în spaţiul $\vec{r}$ atunci,

$$\hat{Q}\psi_m(\vec{r}) = Q_m \psi_m(\vec{r}) \;\; ; \;\; \hat{Q}\psi_n(\vec{r}) = Q_n \psi_n(\vec{r}) \;\; , \quad (5.8.15)$$

iar normarea la unitate a funcţiilor de undă se realizează cu ajutorul relaţiei,

$$\int \psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r})d\tau = \delta_{nm} = \begin{cases} 1, & pentru\ n = m \ şi \\ 0, & pentru\ n \neq m \end{cases}$$

În cazul când valorile proprii ale operatorului $\hat{Q}$ formează un spectru continuu, atunci

$$\hat{Q}\psi_M(\vec{r}) = M\psi_M(\vec{r}) \;\; , \quad \hat{Q}\psi_{M'}(\vec{r}) = M'\psi_{M'}(\vec{r}) \;\; , \quad (5.8.16)$$

iar funcţiile proprii, cărora le corespund valorile proprii M şi M', sunt normate conform relaţiei,

$$\int \psi_M^*(\vec{r})\psi_{M'}(\vec{r})\,d\tau = \delta(M - M') \;\; , \quad (5.8.17)$$

unde funcţia δ satisface condiţiile,

$$\delta(x-a) = \begin{cases} 0, & pentru\ x \neq a, \\ \infty, & pentru\ x = a \end{cases} \quad (5.8.18)$$

$$\int_a^c \delta(x-a)\,dx = \begin{cases} 1, & \text{pentru } a \text{ aparţinînd intervalului } [b, c]. \\ 0, & \text{pentrua din afara intervalului } [b, c]. \end{cases}$$

Dacă electronul se mişcă în volumul V, atunci normarea funcţiei de undă se face pe acelaşi volum V,

$$\int_V \psi^*_M(\vec{r})\psi_{M'}(\vec{r})\,d\tau = 1 \quad . \tag{5.8.19}$$

Această normare pe volumul V necesită anumite precauţii. Aşa cum s-a arătat mai sus, cvasiimpulsul trebuie să fie întotdeauna o mărime reală şi cum el poate fi o mărime continuă rezultă că funcţiile proprii, deci funcţiile de undă Bloch, trebuie să fie normate la funcţia δ, adică

$$\int \psi^*_{k'}(\vec{r})\psi_k(\vec{r})\,d\tau = \delta(\vec{k}-\vec{k}') \quad , \tag{5.8.20}$$

unde integrarea se face pe tot spaţiul. Introducând funcţiile Bloch (5.6.25) în această integrală obţinem,

$$\int e^{-i(\vec{k}'\cdot\vec{r})}\varphi^*_{k'}(\vec{r})\,\varphi_k(\vec{r})\,e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}\,d\tau = \begin{cases} 1, & \text{dacă } \vec{k}=\vec{k}' \\ 0, & \text{dacă } \vec{k}\neq\vec{k}' \end{cases} . \tag{5.8.21}$$

În cazul când $\vec{k}=\vec{k}'$, avem

$$\int \varphi^*_{k'}(\vec{r})\varphi_k(\vec{r})\,d\tau = 1 \quad , \tag{5.8.22}$$

ceea ce înseamnă că integrala funcţiei $|\varphi_k(\vec{r})|^2$, pe tot volumul V, trebuie să fie egală cu unitatea. Din această condiţie se determină factorul de multiplicare a funcţiei $\varphi_k(\vec{r})$. Ţinând cont de faptul că $\varphi_k(\vec{r})$ este o funcţie periodică este suficient să reducem integrarea funcţiei $|\varphi_k(\vec{r})|^2$ pe tot volumul V la integrarea numai pe volumul celulei elementare a cristalului $\Omega_0 = (\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3))$. Dacă numărul total al celulelor elementare din cristal este egal cu N, atunci vom avea,

$$\int_V |\varphi_k(\vec{r})|^2 d\tau = N\int_{\Omega_0} |\varphi_k(\vec{r})|^2 d\tau = 1 \quad . \tag{5.8.23}$$

Astfel, condiţia de normare a funcţiei $\varphi_k(\vec{r})$ se poate scrie sub forma,

$$\int_{\Omega_o} \left|\varphi_k(\vec{r})\right|^2 d\tau = \frac{1}{N} \quad . \tag{5.8.24}$$

De multe ori se obişnuieşte ca funcţia $\varphi_k(\vec{r})$ să fie normată la unitate pe volumul Ω_o şi deci în acest caz vom avea,

$$\int_{\Omega_o} \left|\varphi_k(\vec{r})\right|^2 d\tau = 1 \quad . \tag{5.8.25}$$

Pentru a fi satisfacută această relaţie este necesar ca funcţia de undă Bloch să aibă forma,

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \varphi_k(\vec{r})\, e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} \quad . \tag{5.8.26}$$

5.9 MASA EFECTIVĂ A PURTĂTORILOR DE SARCINĂ ÎN CRISTAL .

Interacţiunea electronilor cu reţeaua cristalină este foarte complicată şi, practic nu pot fi luate în consideraţie toate aspectele acestei interacţiuni atunci când se analizează transportul purtătorilor de sarcină în câmpul periodic al reţelei cristaline. Unele din aceste dificultăţi pot fi evitate dacă se introduce noţiunea de masă efectivă a purtătorilor de sarcină. Cu ajutorul acestei noţiuni noi putem reduce ecuaţiile care descriu mişcarea electronilor în câmpul periodic al reţelei cristaline la nişte ecuaţii care se aseamănă cu cele care descriu mişcarea electronului liber.

Să ne oprim mai întâi asupra electronului liber. Conform definiţiilor din paragraful 5.1, viteza şi energia electronului liber sunt date de relaţiile,

$$\vec{v} = \hbar \vec{k} / m_o \quad . \tag{5.9.1}$$

$$E(\vec{k}) = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m_o \quad . \tag{5.9.2}$$

Din ultima relaţie putem defini vectorul de undă al electronului prin derivata energiei,

$$\vec{K} = \frac{m_o}{\hbar^2} \cdot \frac{dE}{d\vec{K}} = \frac{m_o}{\hbar^2} \cdot \nabla_k E(\vec{K}) \quad , \tag{5.9.3}$$

şi, introducând (5.9.3) în (5.9.1), obţinem

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE}{d\vec{K}} = \frac{1}{\hbar} \cdot \nabla_k E(\vec{K}) \quad . \tag{5.9.4}$$

Formula (5.9.4) este utilă nu numai pentru descrierea mişcării electronilor liberi ci şi pentru descrierea mişcării electronilor în câmpul periodic al reţelei cristaline. De acest lucru ne putem convinge uşor dacă facem apel la viteza de grup a undelor de Broglie,

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dk} \quad , \tag{5.9.4'}$$

care este egală cu viteza electronului v.

Să analizăm acum electronul care se află în câmpul periodic al reţelei cristaline şi să presupunem că asupra lui acţionează o forţă externă $\vec{F}$. Dacă forţa $\vec{F}$ este suficient de mică, astfel încât $F \cdot a \ll E_g$, unde a este constanta reţelei cristaline iar E_g este lărgimea benzii energetice interzise, atunci forţa $\vec{F}$ nu va determina tranziţii ale electronului între diferite benzi energetice, ci va produce numai o modificare a vectorului de undă $\vec{K}$. Cum legea conservării energiei este valabilă şi în cazul valorilor medii pătratice ale mărimilor cuantice rezultă că putem presupune că legea conservării energiei electronului din cristal va avea forma,

$$\frac{dE(\vec{K})}{dt} = \vec{v} \cdot \vec{F} \quad , \tag{5.9.5}$$

unde $\vec{v}$ este viteza electronului, definită prin egalitatea (5.9.4), iar $E(\vec{k})$ este energia electronului din banda energetică în care el se mişcă. Egalitatea (5.9.5) arată că lucrul mecanic al forţei $\vec{F}$, în unitatea de timp, este egal cu viteza de variaţie a energiei electronului $E(\vec{k})$. Cum energia electronului depinde de vectorul de undă $\vec{k}$ rezultă că putem scrie,

$$\frac{dE(\vec{K})}{dt} = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial E}{\partial k_i} \cdot \frac{dk_i}{dt} = \nabla_k E(\vec{K}) \cdot \frac{d\vec{K}}{dt} \quad . \tag{5.9.6}$$

unde t=1,2,3 sau x,y,z. Ţinând cont de relaţia (5.9.4), ultima relaţie se poate scrie sub forma,

$$\frac{dE(\vec{k})}{dt} = \vec{v} \cdot \frac{d(\hbar\vec{k})}{dt} \quad . \tag{5.9.7}$$

Comparând (5.9.5) cu (5.9.7) rezultă că,

$$\vec{v} \cdot \left(\vec{F} - \frac{d(\hbar\vec{k})}{dt} \right) = 0 \quad , \tag{5.9.8}$$

şi cum $\vec{v} \neq 0$, rezultă că,

$$\vec{F} = \frac{d(\hbar\vec{k})}{dt} = \frac{d\vec{P}}{dt} \quad . \tag{5.9.9}$$

Din această relaţie putem observa ca în câmpul periodic al reţelei cristaline cvasiimpulsul electronului $\vec{P} = \hbar\vec{k}$, din ecuaţia de mişcare (5.9.9), are acelaşi rol pe care îl are impulsul electronului liber.

Acceleraţia electronului, înţeleasă în sensul variaţiei vitezei cuantice medii $\vec{v}$, va fi dată de relaţia,

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\hbar} \nabla_k E(\vec{k}) \right) = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d}{dt}\left(\frac{dE(\vec{k})}{d\vec{k}} \right) \quad . \tag{5.9.10}$$

Cum ($dE/d\vec{k}$) depinde numai de vectorul de undă $\vec{k}$ rezultă că,

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial E}{\partial k_i} \right) = \frac{1}{\hbar} \cdot \sum_{j=1}^{3} \left(\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right) \cdot \frac{dk_j}{dt} = \sum_{j=1}^{3} \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right) \cdot \frac{dP_i}{dt} \quad , \tag{5.9.11}$$

unde i,j =1,2,3 sau i,j = x,y,z. Această relaţie se poate scrie, pe scurt, astfel

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k}^2} \cdot \vec{F} \quad . \tag{5.9.12}$$

Derivata a doua în raport cu vectorul de undă $\vec{k}$ se poate scrie sub forma,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{k}^2} = \left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} \cdot \frac{\partial E}{\partial k_x}, \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \cdot \frac{\partial E}{\partial k_y}, \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \cdot \frac{\partial E}{\partial k_x} \right) =$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} . \qquad (5.9.13)$$

Din (5.9.13) se observă că $(\partial^2 E(\vec{k})/\partial \vec{k}^2)$ generează o mărime formată din derivate de ordinul doi ale energiei în raport cu vectorul de undă $\vec{k}$. Astfel, $(\partial^2 E(\vec{k})/\partial \vec{k}^2)$ formează un tensor de rangul doi cu componentele $(\partial^2 E/\partial k_i \partial k_j)$, unde $i,j = 1,2,3$ sau $i,j = x,y,z$. Cum ordinea de derivare nu afectează valorile derivatelor parţiale $(\partial^2 E/\partial k_i \partial k_j)$, rezultă că,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} = \frac{\partial^2 E}{\partial k_j \partial k_i} .$$

De aici rezultă că tensorul de rangul doi (5.9.13) este un tensor simetric.

Notăm cu $(\partial^2 E(\vec{k})/\partial \vec{k}^2)^{-1}$ matricea inversă a tensorului din (5.9.13) şi înmulţind cu ea la stânga relaţia (5.9.12), rezultă

$$\vec{F} = \hbar^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{k}^2}\right)^{-1} \cdot \vec{a} = m^* \cdot \vec{a} . \qquad (5.9.14)$$

Mărimea,

$$m^* = \hbar^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{k}^2}\right)^{-1} , \qquad (5.9.15)$$

joacă un rol similar cu masa din ecuaţia clasică de mişcare şi se numeşte *tensorul masei efective*.

Aşa cum am văzut mai sus mărimea m^*, în cazul general, este un tensor simetric de rangul doi şi din acest motiv, aşa cum rezultă din (5.9.14), vectorul acceleraţiei nu va mai coincide cu direcţia de acţiune a forţei $\vec{F}$. Din (5.9.14) putem scrie,

$$\vec{a} = \vec{F} \cdot (m^*)^{-1} , \qquad (5.9.16)$$

şi, de exemplu, pentru componenta acceleraţiei a_x, avem relaţia,

$$a_x = \frac{F_x}{m_{xx}} + \frac{F_y}{m_{xy}} + \frac{F_z}{m_{xz}} = \sum_{i=1}^{3} \frac{F_i}{m_i} \quad ; \quad (i = x,y,z) \quad , \qquad (5.9.17)$$

care confirmă afirmaţia de mai sus. În cazul când,

$$(m^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{k}^2} \quad , \qquad (5.9.18)$$

este un tensor diagonal avem,

$$a_i = \frac{F_i}{m_i} \, . \qquad (i = x, y, z) \qquad (5.9.19)$$

De aici rezultă că vectorul acceleraţiei este colinear cu vectorul forţei numai în cazul când tensorul masei efective inverse este un tensor diagonal, adică atunci când direcţia de acţiune a forţei externe coincide cu una din axele principale ale elipsoidului ce caracterizează suprafaţa izoenergetică. Pe de altă parte, electronul nu poate fi accelerat decât de o forţă exterioară $\vec{F}$, în timp ce forţele interne $\vec{F}_i$ nu pot imprima electronului nici o acceleraţie.

Din cele arătate mai sus rezultă că sub acţiunea unei forţe externe caracteristica dinamică a electronului, care determină reacţia sa la forţele aplicate este masa efectivă m^* şi nu masa gravitaţională obişnuită. Astfel, deşi câmpul intern al reţelei cristaline nu determină o accelerare a electronului el totuşi poate influenţa mişcarea electronului când din exterior se aplică un câmp. Cu alte cuvinte, în prezenţa forţelor externe, existenţa câmpului periodic din interiorul reţelei cristaline se manifestă prin aceea că proprietăţile dinamice ale electronului sunt determinate prin masa lui efectivă şi nu prin masa sa gravitaţională.

Când masa efectivă a electronului este un scalar, vectorii $\vec{a}$ şi $\vec{F}$ sunt colineari. Chiar şi în acest caz, mişcarea electronului în reţeaua cristalină se poate deosebi substanţial de mişcarea electronului în spaţiul liber. De exemplu, când o particulă are o energie care se situează în vecinatatea maximului lui $E(\vec{k})$, aşa cum rezultă din (5.9.15), masa efectivă va fi negativă şi acceleraţia $\vec{a}$ va fi orientată în sensul opus forţei exterioare $\vec{F}$,

$$\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m^*} = -\frac{\vec{F}}{|m^*|} \, . \qquad (5.9.19)$$

Să luăm, ca exemplu, cazul unei forţe cauzate de un câmp electric extern omogen. Forţa care acţionează asupra electronului va fi,

$$\vec{F} = (-e) \cdot \vec{E} = e_n \cdot \vec{E} \quad , \tag{5.9.20}$$

unde $e_n = -e$ este sarcina electronului, iar acceleraţia electronului va avea valoarea,

$$\vec{a} = \frac{(-e)}{m^*} \cdot \vec{E} = \frac{(-e)}{-|m^*|} \cdot \vec{E} = \frac{e}{|m^*|} \cdot \vec{E} \quad . \tag{5.9.21}$$

De aici rezultă că acceleraţia comunicată electronului, în acest caz, este orientată pe direcţia câmpului electric extern ca şi cum electronul ar avea o sarcină pozitivă $e_p = -e_n = e$ şi o masă efectivă pozitivă $m_p^* = -m_n^*$. O astfel de particulă se numeşte *gol cuantic* sau, mai simplu, *gol* (stare energetică liberă) şi permite descrierea mişcării electronului în vecinătatea maximului benzii energetice permise.

Dacă electronul se află în vecinătatea unui minim din banda energetică permisă atunci el va avea masa efectivă $m_n^* = m^* > 0$ şi va fi accelerat în direcţia opusă a câmpului electric aplicat din exterior, aşa cum se întâmplă în mod obişnuit în cazul sarcinilor negative. Prin urmare, la marginea inferioară a benzii de conducţie, când $E(\vec{k}) = E_{\min} = E_c$, avem

$$m_n^* > 0 \quad şi \quad \vec{a}_n = -\frac{e\vec{E}}{m_n^*} \quad , \tag{5.9.22}$$

iar la marginea superioară a benzii de valenţă, când $E(\vec{k}) = E_{\max} = E_v$, avem

$$m_p^* > 0 \quad şi \quad \vec{a}_p = \frac{e\vec{E}}{m_p^*} \quad . \tag{5.9.23}$$

În figura 5.12a este reprezentată calitativ dependenţa $E(\vec{k})$ pentru una din benzile energetice în limitele primei zone Brillouin, iar în figurile 5.12b şi 5.12c sunt prezentate dependenţele $v(\vec{k})$ şi $m^*(\vec{k})$, definite prin relaţiile (5.9.4) şi respectiv, (5.9.15). Cum în vecinătatea lui k =0 dependenţa $E(\vec{k})$ are o formă patratică rezultă că, în acest domeniu, dependenţa $v(k)$ va fi liniară iar masa efectivă m^* va fi o mărime pozitivă şi constantă. Mai departe, spre punctul de inflexiune a curbei $E(\vec{k})$, şi

viteza $v(k)$ atinge o valoare maximă, v_{max}, iar masa efectivă tinde la infinit. Dacă ne apropiem de v_{max} dinspre valorile mai mari ale lui k (în valoare absolută), atunci masa efectivă $m^* \to -\infty$. Astfel, în regiunea de mijloc a benzii energetice permise (în vecinătatea lui k, unde $v(k) = v_{max}$, masa efectivă a purtătorilor de sarcină este nedeterminată. Acest lucru nu are însă o importanţă prea mare deoarece toate fenomenele fizice care au loc în semiconductori sau dielectrici sunt determinate de procesele fizice care duc la ocuparea sau eliberarea nivelelor energetice din vecinătatea minimului benzii de conducţie sau din vecinătatea maximului benzii de valenţă.

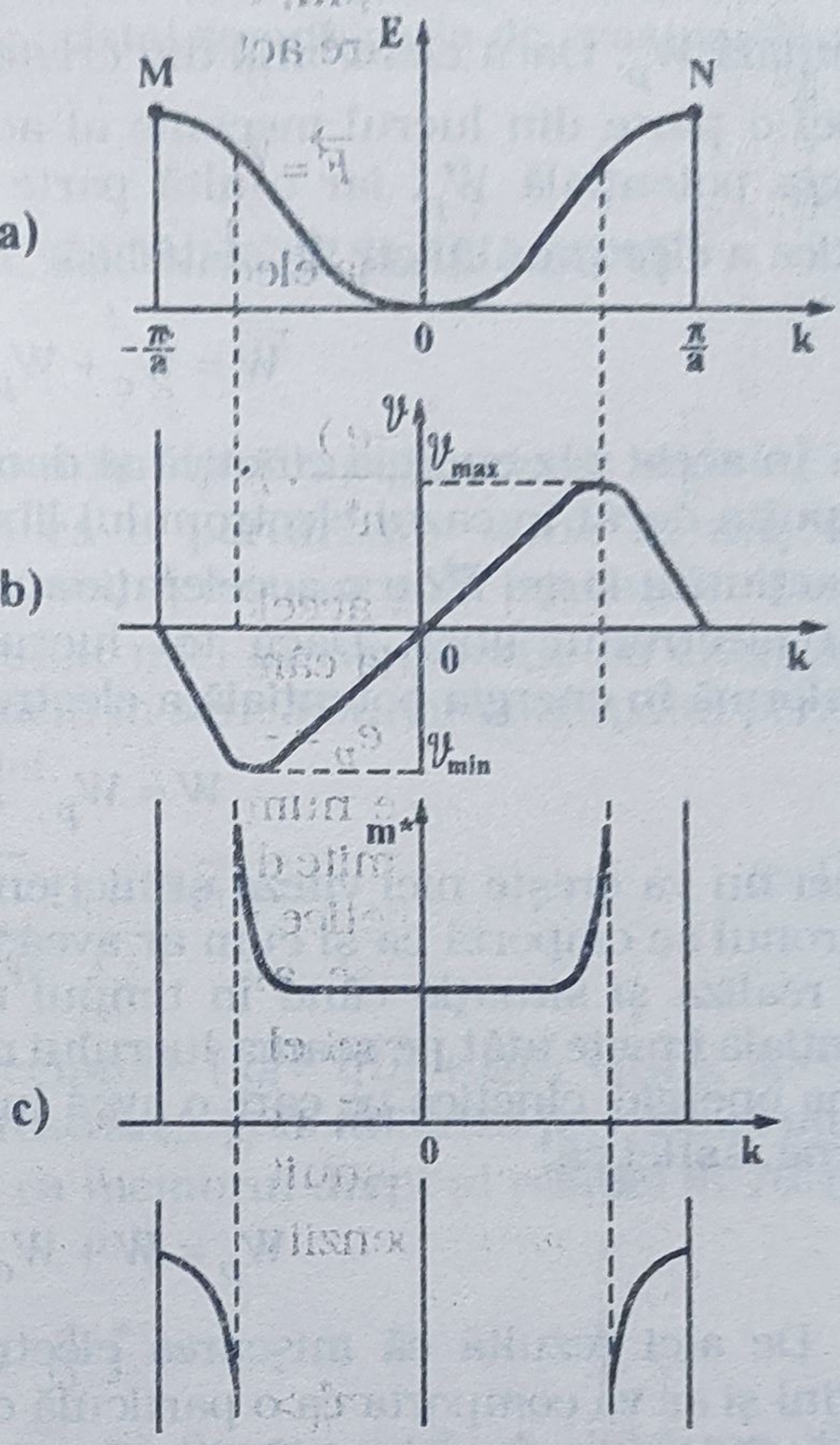


Fig.5.12. Dependenta energiei E(k) (a), vitezei v(k) (b) şi a masei efective m^* (c) de vectorul de undă din prima zonă Brillouin în cazul unei benzi energetice permise.

În vecinătatea punctelor *M* şi *N* curba *E(k)* devine practic orizontală, iar $(dE/dk) = 0$ şi, conform relaţiei (5.9.4), viteza electronilor la frontierele zonelor Brillouin este egală cu zero. Tot în aceste puncte masa efectivă a electronilor este finită şi are o valoare negativă. De aici putem observa că această comportare a electronului în cristal se deosebeşte fundamental de cea a electronului liber.

Aşa cum se ştie, în cazul electronului liber, sub acţiunea unei forţe $\vec{F}$, cresc atât viteza cât şi energia cinetică atâta timp cât asupra lui acţioncază o forţă. În cazul electronului din cristal lucrurile se petrec altfel,

deoarece electronul poate avea atât energia cinetică W_c cât şi energia potenţială W_p. Dacă electronul din cristal se mişcă sub acţiunea forţei $\vec{F}$, atunci o parte din lucrul mecanic al acestei forţe, W, se transformă în energia potenţială W_p, iar o altă parte contribuie la creşterea energiei cinetice a electronului cu W_c, astfel că,

$$W = W_c + W_p \quad .$$

În acest caz energia cinetică şi deci şi viteza electronului vor creşte mai puţin decât în cazul electronului liber. Electronul se mişcă în cristal sub acţiunea forţei $\vec{F}$ cu o acceleraţie mai mică, ca şi cum ar fi mai greu decât electronul liber. Dacă tot lucrul mecanic al forţei externe se transformă în energia potenţială a electronului, atunci,

$$W = W_p \quad ,$$

şi deci nu va creşte nici viteza şi nici energia cinetică. În aceste condiţii electronul se cmportă ca şi cum ar avea o masă infinit de mare. Se poate însă realiza şi situaţia când în timpul mişcării electronului energia lui potenţială creşte atât pe seama lucrului mecanic al forţei externe cât şi pe seama energiei cinetice pe care o avea înainte de începerea acţiunii forţei externe, astfel că,

$$W_p = W + W_c \quad .$$

De aici rezultă că mişcarea electronului în aceste condiţii se va încetini şi se va comporta ca o particulă cu masa efectivă negativă. Aşa se comportă electronii care se află în vecinătatea maximului benzii energetice de valenţă. În cristal se poate însă realiza şi situaţia când în mişcarea electronului sub acţiunea forţei $\vec{F}$ se poate transforma în energia cinetică W_c nu numai lucrul mecanic al forţei externe ci şi energia potenţială W_p, astfel că

$$W_c = W + W_p \quad .$$

Un astfel de electron va avea atât viteza cât şi energia cinetică mai mari decât un electron liber, care se mişcă sub acţiunea aceleiaşi forţe $\vec{F}$. El se comportă ca şi cum ar fi mai uşor decât electronul liber, având o masă efectivă $m^* < m_o$.

În paragrafele anterioare noi am stabilit că structura periodică a cristalului determină apariţia benzilor energetice permise şi interzise, iar pentru a caracteriza mişcarea purtătorilor de sarcină în benzile energetice

permise au fost introduse noţiunile de masă efectivă şi cvasiimpuls care conferă electronilor şi golurilor din cristal semnificaţia de cvasiparticule.

5.10. APROXIMAŢIA ELECTRONILOR SLAB LEGAŢI .

Să analizăm mişcarea electronului în câmpul periodic slab $U(\vec{r})$, adică vom considera pe $U(\vec{r})$ ca o perturbare slabă în mişcarea electronului liber. Cu alte cuvinte, vom presupune că oscilaţiile energiei potenţiale a electronului $U(\vec{r})$ sunt mici în comparaţie cu energia lui cinetică. În continuare descompunem în serie Fourier potenţialul periodic al reţelei cristaline, conform relaţiei,

$$U(\vec{r}) = \sum_{l=0} U_l e^{i(\vec{g}_l \cdot \vec{r})} , \qquad (5.10.1)$$

unde $\vec{g}_l$ este un vector al reţelei reciproce ($\vec{g}_l = l_1\vec{b}_1 + l_2\vec{b}_2 + l_3\vec{b}_3$, iar l_1, l_2 şi l_3 sunt numere întregi). Fără a restrânge generalitatea problemei putem considera $U_o = 0$, iar din condiţia ca membrul drept al relaţiei (5.10.1) să fie real, rezultă că,

$$U_{-l} = U_l^* .$$

În plus, din condiţia ca $U(\vec{r})$ să fie o perturbare slabă rezultă că amplitudinile U_l sunt mărimi mici, de ordinul întâi. Mai departe, descompunem în serie Fourier şi factorul periodic din funcţia de undă Bloch (5.6.25),

$$\varphi_k(\vec{r}) = \sum_h a_h e^{i(\vec{g}_h \cdot \vec{r})} , \qquad (5.10.2)$$

unde $\vec{g}_h = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$ este un vector al reţelei reciproce, iar $h \equiv (h_1, h_2, h_3)$ sunt numere întregi. În ecuaţia Schrödinger pentru electronul din cristal,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_k + U(\vec{r})\psi_k = E_k\psi_k , \qquad (5.10.3)$$

vom introduce funcţia de undă Bloch,

$$\Psi_k(\vec{r}) = \varphi_k(\vec{r})\, e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} \quad . \tag{5.10.4}$$

Ţinând cont de relaţia,

$$\nabla^2(F(\vec{r})\cdot G(\vec{r})) =$$

$$= F(\vec{r})\nabla^2 G(\vec{r}) + G(\vec{r})\,\nabla^2 F(\vec{r}) + 2\nabla F(\vec{r})\cdot\nabla G(\vec{r})$$

unde $F(\vec{r})$ şi $G(\vec{r})$ sunt două funcţii oarecare, după ce introducem (5.10.4) în (5.10.3) obţinem,

$$\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi_k + U(\vec{r}) - \frac{i\hbar^2}{m}\cdot(\vec{K}\cdot\nabla\varphi_k) = \left(E_k - \frac{\hbar^2\vec{K}^2}{2m}\right)\varphi_k(\vec{r}) \quad . \tag{5.10.5}$$

Dacă în această ecuaţie introducem expresiile (5.10.1) şi (5.10.2), pentru $U(\vec{r})$ şi respectiv, $\varphi_k(\vec{r})$ obţinem

$$\frac{\hbar^2}{2m}\sum_h \vec{g}^{\,2}\cdot a_h e^{i(\vec{g}_h\cdot\vec{r})} + \sum_h\sum_{l\neq 0} U_l\, a_h\, e^{i(\vec{g}_l+\vec{g}_h\cdot\vec{r})} +$$

$$+\frac{\hbar^2}{2m}\sum_h(\vec{K}\cdot\vec{g}_h)\,e^{i(\vec{g}_h\cdot\vec{r})}\cdot a_h = \left(E_k - \frac{\hbar^2\vec{K}^2}{2m}\right)\cdot\sum_h a_h e^{i(\vec{g}_h\cdot\vec{r})} \tag{5.10.6}$$

Termenul cu suma dublă după $h \equiv (h_1,h_2,h_3)$ şi $l \equiv (l_1,l_2,l_3)$ din această ecuaţie se poate scrie sub forma,

$$\sum_h\sum_l a_{h-l}\,U_l\,e^{i(\vec{g}\cdot\vec{r})} \quad , \tag{5.10.7}$$

dacă sumarea se face după $(h\text{-}l)$ şi l. Ţinând cont de (5.10.7), ecuaţia (5.10.6) se poate scrie sub forma,

$$\sum_h\left\{\frac{\hbar^2}{2m}\left[\vec{g}_h + 2\vec{K}\cdot\vec{g}_h + \vec{K}^2\right]\cdot a_h + \sum_l a_{h-l}\,U_l - E_k a_h\right\}\cdot e^{i(\vec{g}_h\cdot\vec{r})} = 0 \quad . \tag{5.10.8}$$

Această ecuaţie este satisfacută pentru orice valoare a lui $\vec{r}$ dacă coeficienţii lui $e^{i(\vec{g}_h \cdot \vec{r})}$ sunt egali cu zero, adică

$$\left[E_k - \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{g}_h + \vec{K})^2 \right] \cdot a_h - \sum_l a_{h-l} U_l = 0 \, . \qquad (5.10.9)$$

unde $h \equiv (h_1, h_2, h_3)$ şi $l \equiv (l_1, l_2, l_3)$, iar $h_1, h_2, h_3 = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$ şi $l_1, l_2, l_3 = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$ Astfel, noi am obţinut un sistem infinit de ecuaţii algebrice lineare cu necunoscutele a_h. Într-o primă aproximaţie noi am putea lua în consideraţie un număr finit de ecuaţii în (5.10.9) şi din condiţia de existenţă a soluţiilor, am obţine o ecuaţie prin egalarea cu zero a determinantului format din coeficienţii necunoscutelor. Din această ecuaţie se poate determina, în principiu, spectrul valorilor proprii ale energiei E_k şi cu aceste valori se poate apoi rezolva sistemul finit de ecuaţii din care se obţin soluţiile a_h,, adică funcţia de undă a electronului. Evident, chiar în condiţiile în care am cunoaşte coeficienţii U_l, adică pentru un câmp periodic dat, obţinerea efectivă a soluţiilor este practic imposibilă. Din aceste motive, pentru a determina spectrul energetic al electronilor, vom utiliza metoda perturbaţiilor slabe.

Să analizăm mai întâi electronul liber, când toţi coeficienţii $U_l = 0$. În acest caz, din ecuaţiile (5.10.9), rezultă imediat,

$$E_k - \frac{\hbar^2}{2m} \cdot (\vec{K} + \vec{g})^2 = 0 \quad sau \quad a_h = 0 \, . \qquad (5.10.10)$$

În plus, pentru electronul liber mai putem scrie,

$$E_k = E_o(\vec{K}) = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2m} \, . \qquad (5.10.11)$$

Din (5.10.10) şi (5.10.11) rezultă,

$$a_o \neq 0 \quad şi \quad a_h = 0 \quad (pentru \ h \neq 0) \, . \qquad (5.10.12)$$

Dacă funcţia de undă a electronului liber este normată la unitate atunci putem considera a =1. În continuare, să rezolvăm sistemul de ecuaţii (5.10.9) când coeficienţii U_l sunt mărimi mici, de ordinul întâi. Mai departe vom considera că $a_{h \neq o} \neq 0$ (fapt confirmat prin calcule) sunt tot mărimi mici, de ordinul întâi, în sistemul de ecuaţii (5.10.9). Luând în consideraţie numai mărimile de ordinul întâi în sistemul (5.10.9), reţinem

în membrul stâng numai termenul cu $h = 1$ (proporţional cu $a_o = 1$) şi introducem în locul lui E_k valoarea din (5.10.11). Astfel obţinem,

$$a_h = -\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{U_h}{\vec{g}_h + 2(\vec{g}_h \cdot \vec{k})} \quad , \quad (h \neq 0) \qquad (5.10.12)$$

Mulţimea coeficienţilor (5.10.12) determină, în primă aproximaţie, corecţia la funcţia de undă a electronului. Pentru a determina energia perturbată a electronului vom presupune că,

$$E_k = E_o + E' = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + E' \quad , \qquad (5.10.13)$$

unde E' este o mărime mică de ordinul al doilea. Introducând (5.10.13) şi (5.10.12) în (5.10.9), obţinem

$$E' a_h + U_h = \sum_{l \neq 0} a_{h-l} U_l \quad . \qquad (5.10.14)$$

Cum $E' a_h$ este o mărime mică, de ordinul al treilea, rezultă că noi putem analiza relaţia (5.10.14) numai pentru $h = 0$ şi deci,

$$E' = \sum_{l \neq 0} a_{-l} U_l \quad , \qquad (5.10.15)$$

deoarece $a_o = 1$ iar $U_o = 0$. Înlocuind sumarea după $l \equiv (l_1, l_2, l_3)$ prin sumarea după $-l \equiv (-l_1, -l_2, -l_3)$ şi ţinând cont că $U_{-l} = U_l^*$, din relaţia (5.10.15), rezultă imediat,

$$E' = -\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \sum \frac{|U_l|^2}{\vec{g}_l^{\,2} + 2(\vec{g}_l \cdot \vec{k})} \quad . \qquad (5.10.16)$$

Din această relaţie rezultă că $E \approx |U_l|^2$, adică corecţia la energia electronului este o mărime mică, de ordinul al doilea, aşa cum s-a afirmat mai sus. În continuare vom analiza o situaţie interesantă, când numitorul din relaţiile (5.10.12) şi (5.10.16) se apropie de zero, adică,

$$\frac{1}{2} \cdot \vec{g}_l + \vec{g}_l \cdot \vec{k} = \vec{g}_l \cdot \left(\vec{k} + \frac{1}{2} \cdot \vec{g}_l \right) \approx 0 \quad . \qquad (5.10.17)$$

În aceste condiţii atât coeficientul a_h cât şi corecţia E' la energia electronului nu vor mai fi nişte mărimi mici şi deci relaţiile (5.10.12) şi (5.10.16) nu mai pot fi utilizate. De aici rezultă că dacă vectorul de undă al electronului $\vec{k}_l$ satisface condiţia (5.10.17), pentru o anumită valoare a vectorului $\vec{g}_l$, atunci mişcarea "*aproape liberă*" a electronului suferă o perturbare puternică. Această perturbare are caracterul unei reflexii de tip Bragg a undei asociate electronului pe planul cristalin care este perpendicular pe vectorul $\vec{g}_l$, deoarece condiţia (5.10.17) coincide cu formula lui Bragg pentru reflexia razelor X pe planele cristaline. În acest fenomen este scoasă în evidenţă, încă odată, natura ondulatorie a electronului care se mişcă în câmpul periodic al reţelei cristaline. Pe de altă parte se poate remarca uşor că relaţia (5.10.17) coincide şi cu ecuaţia (5.8.2), care defineşte planele ce delimitează zonele Brillouin. De aici rezultă că dacă vectorul de undă al electronului, $\vec{k}$, are vârful în vecinătatea frontierei ce delimitează o zonă Brillouin, atunci electronul suferă o reflexie Bragg.

În continuare să analizăm electronul cu vectorul de undă $\vec{k}$, care satisface condiţia (5.10.17) pentru o valoare dată a vectorului $\vec{g}_l$. Dacă amplitudunea corespunzătoare U_l, din relaţia (5.10.12), nu este apropiată de zero, atunci coeficientul a este mare (odată cu coeficientul a_o). În aceste condiţii sistemul de ecuaţii (5.10.9) se reduce numai la două ecuaţii, care se pot scrie sub forma

$$\left(E_k - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}\right) \cdot a_o = U_{-l}\, a_l \ , \qquad (5.10.18)$$

$$\left[E_k - \frac{\hbar^2}{2m} \cdot (\vec{k} + \vec{g}_l)^2\right] \cdot a_l = U_l\, a_o \ .$$

Sistemul de ecuaţii lineare şi omogene (5.10.18), pentru coeficienţii a_o şi a_h, are soluţii diferite de zero dacă determinantul coeficienţilor este diferit de zero, adică

$$\left(E_k - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}\right) \cdot \left[E_k - \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{g}_l)^2}{2m}\right] - |U_l|^2 = 0 \ . \qquad (5.10.19)$$

Rezolvând această ecuaţie în raport cu E_k şi ţinând cont de (5.10.17) se obţine,

$$E_k = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \pm |U_l| \quad . \tag{5.10.20}$$

Astfel, pentru valori ale lui $\vec{k}$, care satisfac condiţia de interferenţă (5.10.17), energia suferă un salt egal cu $2 \cdot |U_l|$.

Pentru simplitate, să analizăm cazul unidimensional, când $g_l = \frac{2\pi}{a} \cdot l$ ($l = 1,2,...$) şi condiţia (5.10.17) se poate scrie sub forma,

$$\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \cdot l^2 \pm k \cdot \frac{2\pi}{a} = 0 \quad ,$$

de unde rezultă,

$$k = k_l = \pm \frac{\pi}{a} \cdot l \ \ (l = 1,2,...) \tag{5.10.21}$$

În figura 5.13 este reprezentată schematic dependenţa energiei E_k de vectorul de undă $\vec{k}$ în cazul unidimensional. Pentru valori ale lui k, mai îndepărtate de $k_l = \pm \frac{\pi}{a} l$ (1,2,3,...), corecţia $|U_l|$ la energia electronilor este mică (de ordinul doi în $|U_l|$, adică putem considera că,

$$E_k = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad .$$

Pentru $k = k_l = \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{2\pi}{a} \pm \frac{3\pi}{a}$ ... în spectrul energetic al electronului, apar benzi energetice interzise, cu lărgimile $2|U_1|$, $2|U_2|$, $2|U_3|$, ... Astfel, spectrul energetic al electronilor are un caracter de benzi, adică intervalele de energii permise sunt separate între ele prin intervale de energii interzise. În plus, legea de dispersie a energiei electronilor are o comportare aproape parabolică (fig.5.13) şi, conform relaţiei,

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{g}) \quad ,$$

în limitele fiecarei benzi energetice permise, energia electronilor este o funcţie periodică de vectorul de undă (curbele care se întind de o parte şi de alta a parabolei din figura 5.13). Această observatie ne permite să analizăm numai benzile energetice din prima zonă Brillouin, adică pentru $-\pi/a \le k \le \pi/a$.. În figura 5.13 se recunoaşte parabola corespunzătoare energiei electronilor liberi (curba $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, marcată prin linie

întreruptă), modificată de câmpul cristalin pentru valori ale lui k, apropiate de feţele zonelor Brillouin. Se poate observa că influenţa câmpului cristalin nu modifică practic caracterul de mişcare liberă a electronului pentru valori ale lui k mai depărtate de $l \cdot \pi/a$ ($l = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$). Această reprezentare a energiei $E_k = E(\vec{k})$ în

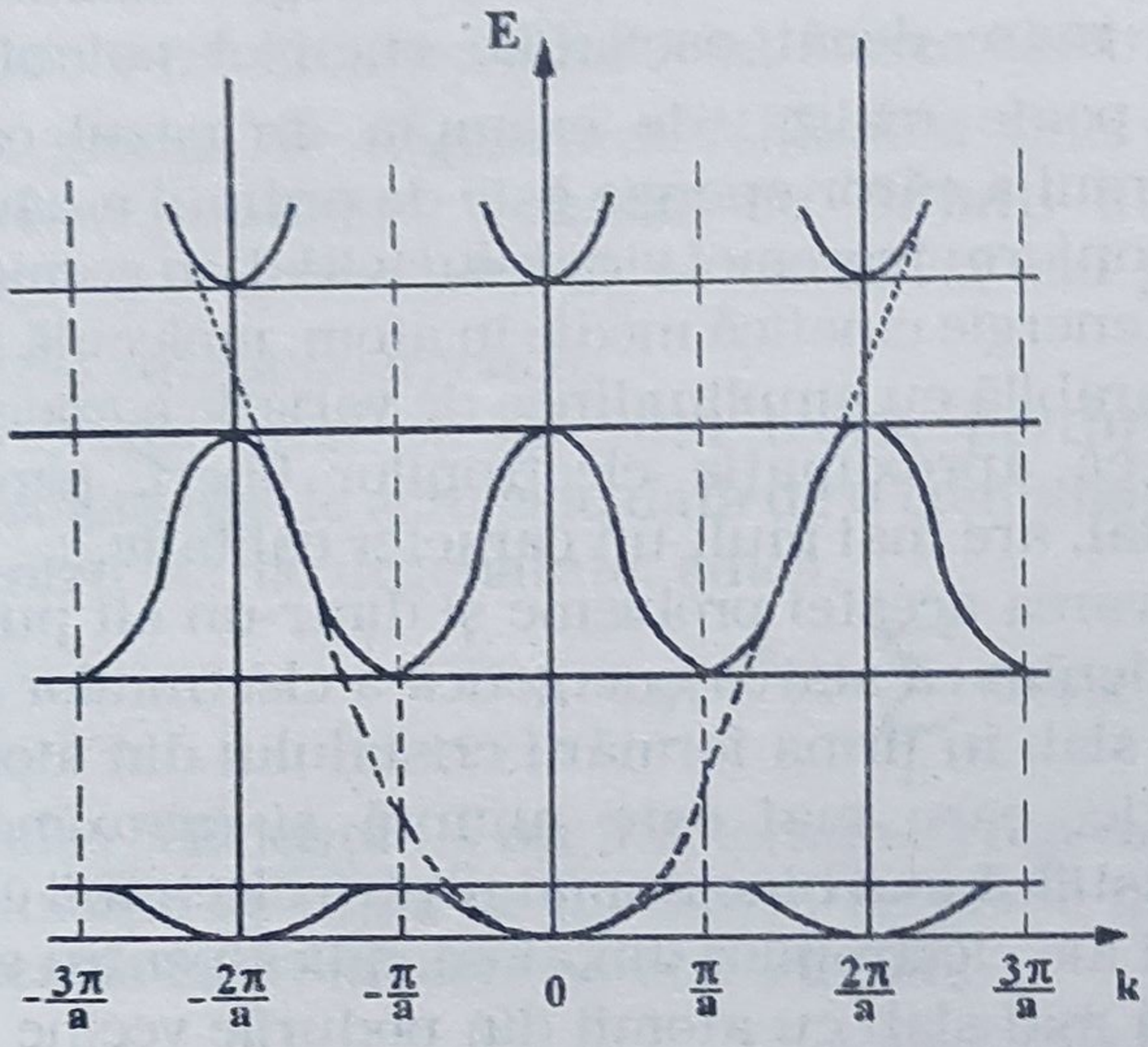


Fig.5.13. Legea de dispersie a energiei electronilor din cristal în aproximaţia electronilor slab legaţi.

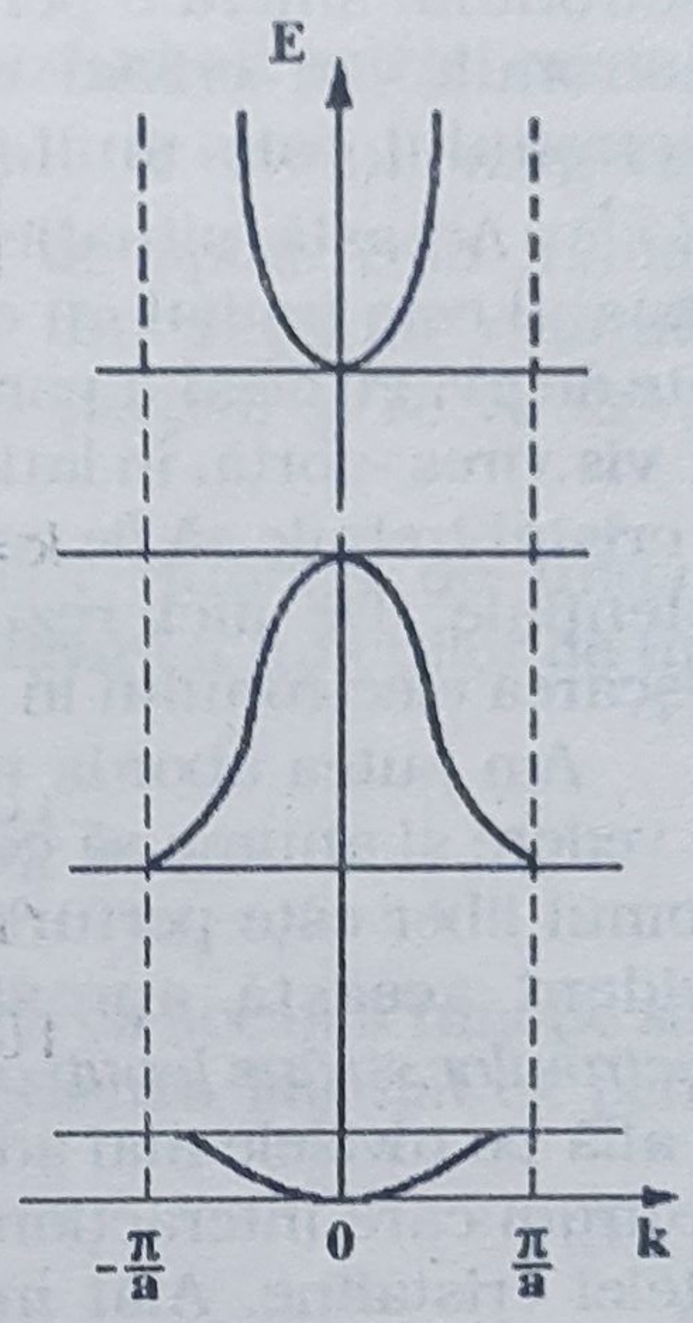


Fig.5.14. Schema redusă a legii de dispersie pentru energia electronilor din cristal.

funcţie de vectorul de undă $\vec{k}$ este cunoscută sub denumirea de schemă extinsă a energiei.

Aşa cum s-a arătat mai sus, pe baza proprietăţii de periodicitate $E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{g})$, se poate construi şi aşa numita *schemă redusă a legii de dispersie*, prin deplasarea tuturor porţiunilor curbelor E_k, din celelalte zone brillouin în prima zonă cu un vector al reţelei reciproce. În figura 5.14 este ilustrată schema redusă a legii de dispersie.

5.11. APROXIMAŢIA ELECTRONILOR STRÂNS LEGAŢI .

În paragraful anterior noi am presupus că potenţialul periodic $U(\vec{r})$ acţionează asupra electronului din cristal ca o perturbare slabă şi că numai când este satisfacută condiţia de interferenţă (5.10.17), mişcarea electronului suferă o perturbare puternică. O astfel de analiză a mişcării electronului în cristal este justificată numai când energia cinetică a electronului este mult mai mare decât oscilaţiile energiei potenţiale $U(\vec{r})$. Această situaţie se poate realiza, de exemplu, în cazul când cristalul este iradiat cu electroni a căror energie este de ordinul a câteva sute de *eV*. Pe de altă parte, conform teoremei virialului (virial, în germană şi, vis,vires - forţă, în latină), energie cinetică medie în atom, moleculă sau în cristal trebuie să fie comparabilă cu amplitudinea de variaţie a energiei potenţiale. De aici rezultă că aproximaţia electronilor liberi, pentru mişcarea electronului în cristal, are mai mult un caracter calitativ.

Am putea aborda rezolvarea acestei probleme şi dintr-un alt punct de vedere şi anume să considerăm că starea energetică a electronilor din atomul liber este perturbată slab în urma formării cristalului din atomi. Evident această aproximaţie, care mai este numită şi *aproximaţia electronilor strâns legaţi*, se justifică mai bine numai pentru electronii care se află pe nivelele mai adânci ale electronilor din atom, adică pentru acei electroni care interacţionează mai slab cu atomii din nodurile vecine ale reţelei cristaline. Atât metoda electronilor aproape liberi cât şi metoda electronilor strâns legaţi nu pot fi utilizate pentru a evalua cantitativ spectrul energetic şi funcţiile de undă ale electronilor din banda de conducţie. Esenţial rămâne însă faptul că ambele metode dau argumente suficiente pentru a trage concluzii generale corecte cu privire la mişcarea electronilor în crsitale. În continuare ne vom opri mai în detaliu asupra metodei electronilor strâns legaţi.

Să notăm cu $\psi_o(\vec{r})$ funcţia de undă a electronului care se află în starea s a atomului izolat şi care satisface ecuaţia Schrödinger,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_o + U_o(\vec{r})\psi_o = E_o\psi_o \qquad (5.11.1)$$

unde $U_o(\vec{r})$ este câmpul potenţial cu simetrie sferică a ionului izolat (în cazul metalelor) sau a atomului neutru (în semiconductor, când electronul de conducţie din cristal este în "exces"), iar E_o reprezintă energia

corespunzătoare stării electronului în ion sau atom. În plus vom considera că funcţia de undă ψ_o satisface condiţia de normare la unitate,

$$\int \psi_o^* \psi_o d\tau = 1 \quad . \tag{5.11.2}$$

Dacă presupunem că funcţia de undă a electronului din atomul liber, care acum se află în nodul $\vec{r}_n$ al reţelei cristaline, este $\psi_o(\vec{r} - \vec{r}_n)$ şi ţinând cont de faptul că toate cele $N = N_1 N_2 N_3$ noduri ale reţelei cristaline ideale sunt identice rezultă că starea electronului cu nivelul energetic E_o are gradul de degenerare N (fără a ţine cont de spin). Sub influenţa interacţiunii electronului cu ceilalţi atomi din reţeaua cristalină degenerarea nivelului E_o se va ridica (cel puţin parţial) şi se va desface într-o bandă energetică.

Aşa cum se ştie din teoria perturbaţiilor, funcţia de undă în aproximaţia de zero este dată de o combinaţie lineară a funcţiilor de undă pentru stările degenarate, adică,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n C_n \psi_o(\vec{r} - \vec{r}_n) \quad ,$$

unde coeficienţii C_n vor fi determinaţi din condiţia ca această funcţie să fie o funcţie de undă de tip Bloch. Se poate însă observa imediat că pentru aceasta este suficient să considerăm,

$$C_n = \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_n) \quad , \tag{5.11.3}$$

şi deci,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n \psi_o(\vec{r} - \vec{r}_n) \cdot e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}_n} \quad . \tag{5.11.4}$$

Pentru a ne convinge că (5.11.4) este o funcţie Bloch, putem scrie

$$\psi(\vec{r}) = \left\{ \sum_n e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_n - \vec{r})} \cdot \psi(\vec{r}_o - \vec{r}_n) \right\} \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \quad , \tag{5.11.5}$$

şi să arătăm că factorul lui $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})$ este o funcţie periodică, adică rămâne invariantă la simetria de translaţie a reţelei cristaline. Dacă în paranteza acoladă din (5.11.5) introducem $\vec{r} + \vec{r}_m$ în loc de $\vec{r}$, obţinem

$$\sum_n e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_n - \vec{r} - \vec{r}_m)} \cdot \psi_o(\vec{r} + \vec{r}_m - \vec{r}_n) \quad .$$

Înlocuind în această expresie $\vec{r}_m - \vec{r}_n = \vec{r}_l$ şi schimbând sumarea după n în sumarea după $l = n - m$, obţinem.

$$\sum_l e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_l-\vec{r})}\cdot\psi_o(\vec{r}-\vec{r}_l) \quad .$$

Se poate uşor arăta că această expresie coincide cu (5.11.5), care rămâne astfel invariantă la simetria de translaţie. În plus, datorită faptului că funcţiile de undă atomice scad exponenţial cu distanţa rezultă că funcţia de undă a electronului în cristal (5.11.4) va avea în vecinătatea nodului $\vec{r}_n$ din reţeaua cristalină o comportare de forma,

$$\psi(\vec{r}) \approx const.\ \psi_o(\vec{r}-\vec{r}_n) \quad , \qquad (5.11.6)$$

adică o comportare asemănătoare cu cea a funcţiei atomice pentru nodul reţelei $\vec{r}_n$.

Dacă $U(\vec{r})$ este potenţialui cristalin self-consistent, care acţionează asupra electronului, atunci ecuaţia unielectronică Schrödinger va avea forma,

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U(\vec{r})\psi = E(\vec{k})\,\psi \quad , \qquad (5.11.7)$$

unde $E(\vec{k})$ este valoarea proprie a energiei electronului care se mişcă în cristal. Înmulţind la stânga ambii membri din ecuaţia (5.11.7) cu ψ^* şi integrând pe tot volumul cristalului, obţinem

$$E(\vec{k}) = \frac{\int\psi^*\hat{H}\psi d\tau}{\int\psi^*\psi d\tau} = \frac{\int\psi^*\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right]\psi d\tau}{\int\psi^*\psi d\tau} \quad . \qquad (5.11.8)$$

În continuare vom calcula energia electronului $E(\vec{k})$ în ipoteza că funcţia de undă $\psi(\vec{r})$ are forma (5.11.4). Dacă facem notaţia $\vec{\rho}_n = \vec{r} - \vec{r}_n$ şi ţinem cont de ecuaţia lui Schrödinger (5.11.1), atunci putem scrie,

$$\hat{H}\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right]\cdot\sum_n \psi_o(\vec{\rho}_n)\cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_n} =$$

$$= E_o \cdot \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_n} \cdot \psi_o(\vec{\rho}_n) + \left[U(\vec{r}) - U_o(\vec{\rho}_n)\right] \cdot \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_n}\, \psi_o(\vec{\rho}_n) \,. \tag{5.11.9}$$

Introducând această expresie în (5.11.8) şi ţinând cont de faptul că,

$$\psi^*(\vec{r}) = \sum_m e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_m} \cdot \psi^*_o(\vec{\rho}_m) \,,$$

putem scrie,

$$E = E_o + \frac{\sum_m \sum_n e^{i(\vec{k}\,,\,\vec{r}_n - \vec{r}_m)} \int \psi^*_o(\vec{\rho}_m)\left[U(\vec{r}) - U_o(\vec{\rho}_n)\right]\psi_o(\vec{\rho}_n)\, d\tau}{\sum_m \sum_n e^{i(\vec{k}\,,\,\vec{r}_n - \vec{r}_m)} \int \psi^*_o(\vec{\rho}_m)\,\psi_o(\vec{\rho}_n)\, d\tau} \,. \tag{5.11.10}$$

Ţinând cont de faptul că toate nodurile reţelei cristaline sunt identice rezultă că atât numărătorul cât şi numitorul expresiei (5.11.10) nu vor depinde separat de $\vec{r}_m$ sau $\vec{r}_n$ ci numai de poziţia relativă a nodurilor din reţeaua cristalină, adică de diferenţa $\vec{r}_m - \vec{r}_n$. Din aceste motive, putem considera $m = 0$ (adică $\vec{r}_m = 0$ şi deci $\vec{\rho}_m = \vec{r}$), iar sumarea după m, atât la numărătorul cât şi la numitorul expresiei (5.11.10), se poate înlocui prin înmulţirea cu numărul nodurilor din reţeaua cristalină $N = N_1 N_2 N_3$. Astfel, obţinem,

$$E = E_o + \frac{\sum_n e^{i(\vec{k}\,,\,\vec{r}_n)} \int \psi^*_o(\vec{\rho})\left[U(\vec{r}) - U_o(\vec{\rho}_n)\right]\psi_o(\vec{\rho}_n)\, d\tau}{\sum_n e^{i(\vec{k}\,,\,\vec{r}_n)} \int \psi^*_o(\vec{r})\,\psi_o(\vec{\rho}_n)\, d\tau} \,. \tag{5.11.11}$$

În continuare vom presupune că funcţiile de undă atomice ψ_o scad atât de repede cu distanţa încât se poate neglija suprapunerea lor chiar şi pentru nodurile vecine ale reţelei cristaline, adică

$$\int \psi^*_o(\vec{r})\psi_o(\vec{\rho}_n)\, d\tau = \delta_{o\,n} = \begin{cases} 0, & \text{pentru} \quad n \neq 0 \,, \\ 1, & \text{pentru} \quad n = 0 \,. \end{cases} \tag{5.11.12}$$

Astfel, integrala de la numărătorul expresiei (5.11.11), pentru n=0, se poate scrie sub forma,

$$\int \psi_o^*(\vec{r}\,)\Big[\,U(\vec{r}\,)-U_o(\vec{r}\,)\Big]\psi_o(\vec{r}\,)\,d\tau =$$

$$=\int |\psi_o(\vec{r}\,)|^2\Big[U(\vec{r}\,)-U_o(\vec{r}\,)\Big]=-C<0\quad . \qquad (5.11.13)$$

Valoarea negativă a integralei din (5.11.13) se poate se poate explica într-o oarecare măsură astfel. În figura 5.15, prin linie plină, este ilustrată dependenţa potenţialului din atomul izolat, $U_o(\vec{r}\,)$, iar prin linie punctată este ilustrat potenţialul selfconsistent, $U(\vec{r}\,)$, din interiorul reţelei cristaline. Dacă se face ipoteza plauzibilă ca interacţiunea dintre atomi determină o micşorare a barierelor de potenţial pentru electroni, aşa cum se arată în figura 5.15, atunci paranteza pătrată din integrala (5.11.13) va fi peste tot negativă şi deci şi valoarea integralei va fi tot negativă.

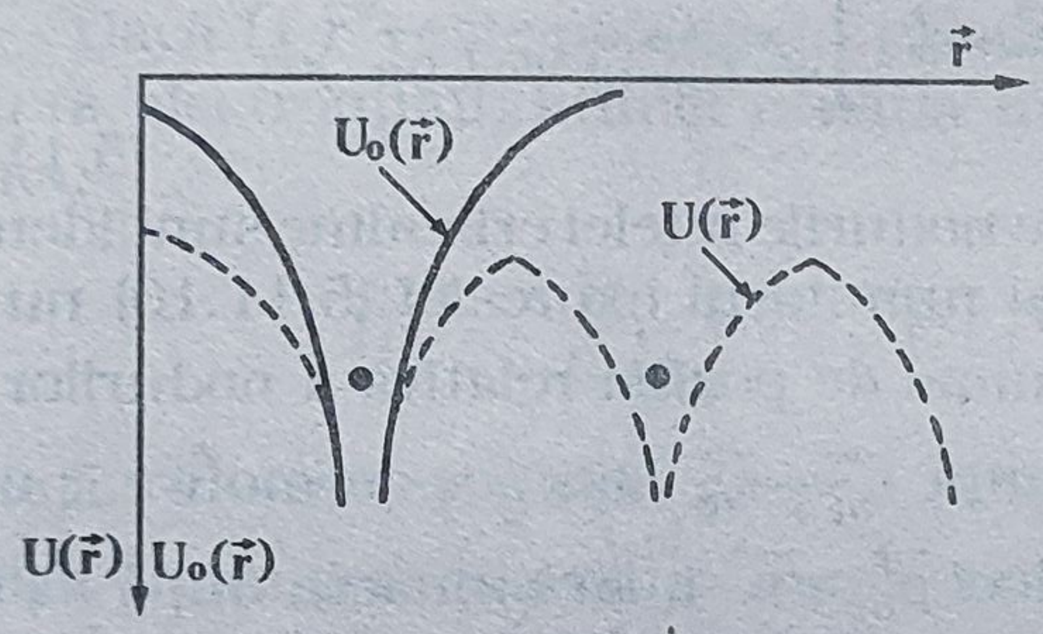


Fig.5.15.Reprezentarea schematică a potenţialului $U_o(\vec{r}\,)$ din atomul liber şi a potenţialului selfconsistent $U(\vec{r}\,)$ din interiorul reţelei cristaline.

Cu toate că noi am neglijat suprapunerea funcţiilor de undă atomice pentru diferite noduri ale reţelei cristaline vom lua totuşi în consideraţie integralele de la numărătorul expresiei (5.11.13) pentru $n \neq 0$, în cazul nodurilor vecine de ordinul întâi, adică pentru $n = n_o$. Într-adevăr, cu toate că funcţia $\psi_o(\vec{\rho}_{no}\,)$ are o valoare mică în vecinătatea nodului de ordin zero, aceasta poate fi compensată de valoarea mare a diferenţei $|\,U(\vec{r}\,)-U_o(\vec{\rho}_{no}\,)\,|$. Prin urmare putem scrie,

$$\int \psi_o^*(\vec{r}\,)\,|\,U(\vec{r}\,)-U_o(\vec{\rho}_{no}\,)\,|\,\psi_o(\vec{\rho}_{no}\,)d\tau = -A_{no}\quad . \qquad (5.11.14)$$

Valoarea negativă a integralei (5.11.14) se poate explica la fel ca în cazul integralei (5.11.13).

Comparând relaţiile (5.11.11)-(5.11.14), rezultă imediat,

$$E(\vec{k}\,)=E_o-C-\sum_{no}A_{no}\,e^{\,i(\vec{k}\cdot\vec{r}_{no})}\quad . \qquad (5.11.15)$$

Dacă funcţia de undă $\psi_o(\vec{r})$ descrie starea s a electronului în atom, atunci A_{no} va depinde numai de distanţa dintre atomul ales ca origine până la atomii (în număr de n_o) de pe prima sferă de coordinaţie. Cum poziţiile atomilor sunt absolut echivalente rezultă că $A_{no} = A = const$. De exemplu, în cazul reţelei cubice simple fiecare atom este înconjurat de 6 vecini de ordinul întâi şi deci,

$$\sum_{no} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_{no})} = e^{ik_x a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-k_z a} =$$

$$= 2(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z) . \qquad (5.11.16)$$

Această relaţie rezultă imediat dacă considerăm atomul de referinţă în centrul unui sistem de axe drept, ca în figura 5.16, şi marcând cu cerculeţe pline cei şase vecini de ordinul întâi de pe prima sferă de coordinaţie, atunci coordonatele lor vor fi,

$$\begin{aligned} &\vec{r}_1 = a\hat{x} \;;\; \vec{r}_3 = a\hat{z} \;;\; \vec{r}_5 = -a\hat{y} \;, \\ &\vec{r}_2 = a\hat{y} \;;\; \vec{r}_4 = -a\vec{z} \;;\; \vec{r}_6 = -a\hat{z} \;. \end{aligned} \qquad (5.11.17)$$

iar vectorul de undă al electronului, în acest caz, se poate scrie sub forma,

$$\vec{k} = k_x\hat{x} + k_y\hat{y} + k_z\hat{z} \;. \qquad (5.11.18)$$

Din relaţiile (5.11.17) şi (5.11.18) rezultă imediat,

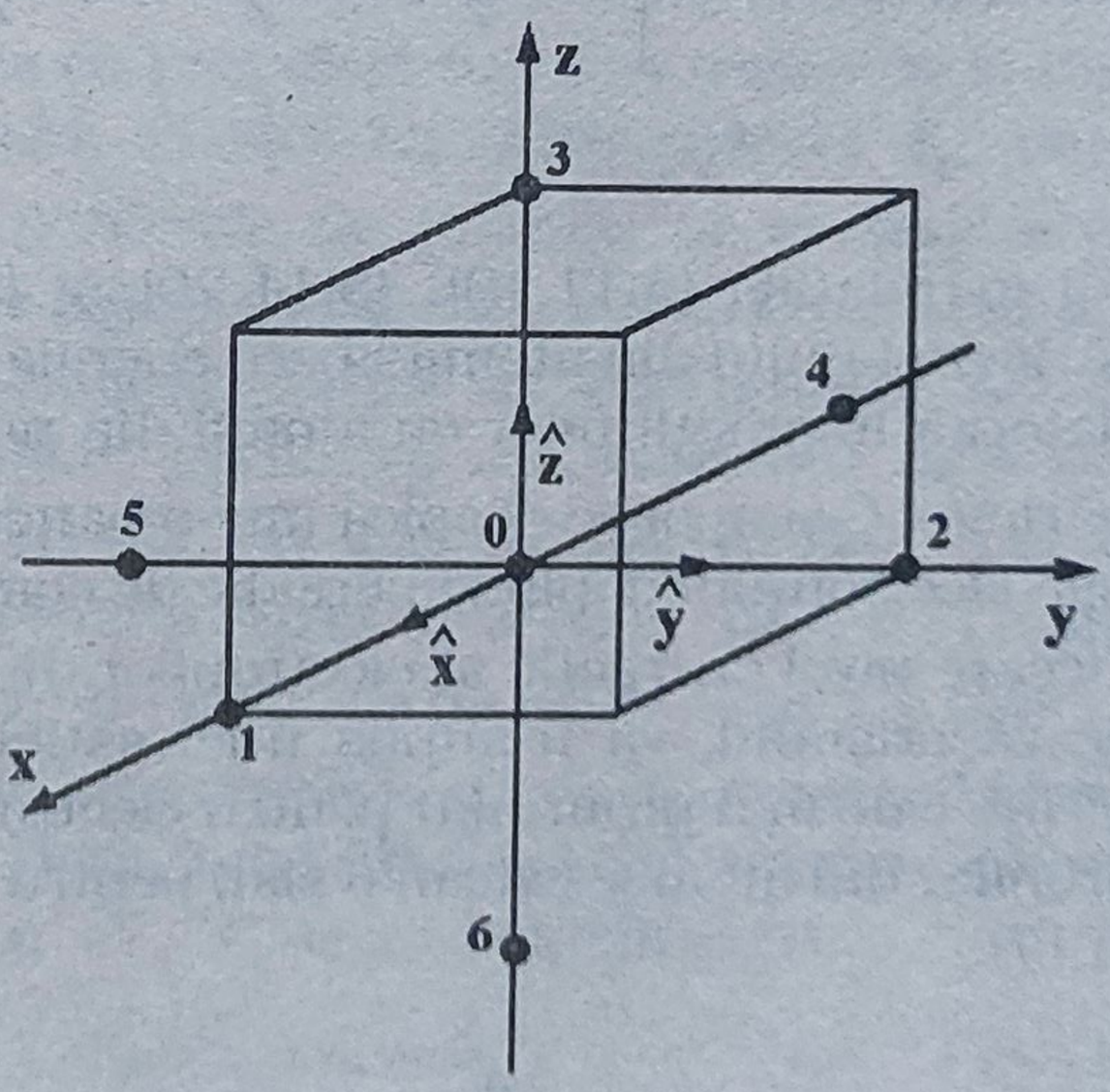


Fig.5.16. Atomul de referinţă şi cei 6 vecini de ordinul întâi în cazul unei reţele cubice simple.

$$\vec{k}\cdot\vec{r}_1 = ak_x \;;\; \vec{k}\cdot\vec{r}_3 = ak_z \;;\; \vec{k}\cdot\vec{r}_5 = -ak_y \;;$$
$$\vec{k}\cdot\vec{r}_2 = ak_y \;;\; \vec{k}\cdot\vec{r}_4 = -ak_x \;;\; \vec{k}\cdot\vec{r}_6 = -ak_z \;;$$

și deci,

$$\sum_{n=1}^{6} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_n)} = \left(e^{iak_x} + e^{-iak_x}\right) + \left(e^{iak_y} + e^{-ak_y}\right) + \left(e^{iak_z} + e^{-ak_z}\right) =$$

$$= 2\cdot(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z) \,.$$

unde a este constanta rețelei cristaline. Astfel, relația (5.11.15) va avea forma,

$$E(\vec{k}) = E_0 - C - 2A\cdot(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z) \quad . \qquad (5.11.19)$$

În cazul unei rețele cubice cu volum centrat, fiecare atom este înconjurat de opt vecini de ordinul întâi, aflați pe prima sferă de coordinație cu raza egală cu a. Procedând la fel ca mai sus, obținem

$$E(\vec{k}) = E_0 - C - 8A\cdot\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right)\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right)\cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) \quad . \qquad (5.11.20)$$

În mod similar, în cazul unei rețele cubice cu fețe centrate, energia electronului va fi dată de expresia,

$$E(\vec{k}) = E_0 - C - 4A\cdot\left[\cos\frac{ak_x}{2}\cos\frac{ak_y}{2} + \cos\frac{ak_x}{2}\cos\frac{ak_z}{2} + \cos\frac{ak_y}{2}\cos\frac{ak_z}{2}\right].$$

(5.11.21)

Din relațiile (5.11.19), (5.11.20) și (5.11.21) rezultă că în urma formării cristalului din atomii liberi, energia electronului din atomul liber, E_o, datorită interacțiunilor cu atomii din nodurile rețelei cristaline scade cu mărimea C și apoi se despică într-o bandă energetică, în limitele căreia energia electronului depinde periodic de componentele vectorului de undă $\vec{k}$. Fiecare nivel energetic al electronilor din atomul liber, atunci când se formează cristalul, va fi supus unei astfel de despicări. Acest efect de despicare este mai pronunțat pentru electronii de pe orbitele periferice ale electronilor din atom și este mai slab pentru nivelele energetice mai adânci (fig.5.17).

Lărgimea benzilor energetice permise, aşa cum vom vedea în continuare, este proporţională cu A, adică este determinată în mare măsură de suprapunerea funcţiilor de undă atomice $\psi_o(\vec{r})$ ale atomilor vecini. Pentru electronii de valenţă de pe orbitele periferice ale atomilor această suprapunere este mare astfel ca lărgimea benzilor energetice permise poate atinge câţiva eV, adică este de acelaşi ordin sau uneori poate chiar depăşi distanţa dintre nivelele energetice corespunzătoare ale atomilor liberi. De aici rezultă că metoda legăturilor tari, care a fost dezvoltată mai sus, nu se poate utiliza într-o astfel de situaţie. Pentru electronii de pe orbitele interne ale atomilor această despicare este foarte mică. De exemplu, pentru electronii K din reţeaua metalului de Na, despicarea este de ordinul a $2 \cdot 10^{-19} eV$, astfel că nivelul rămâne practic neschimbat în urma formării cristalului din atomii liberi.

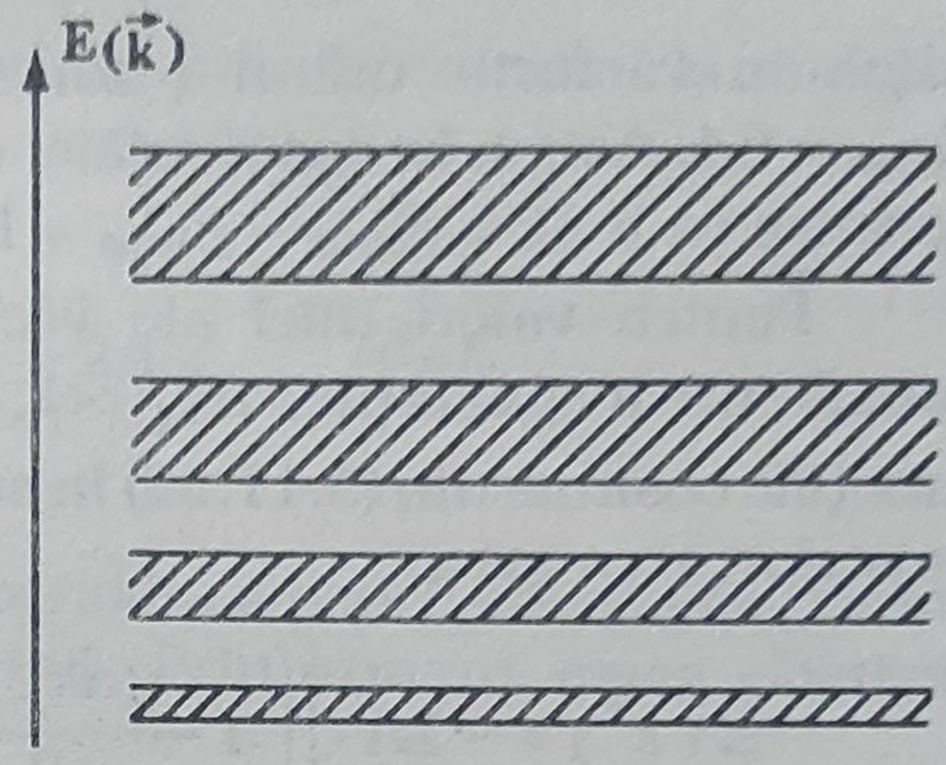


Fig.5.17. Despicarea în benzi energetice a nivelelor energetice discrete ale atomului.

Să vedem în continuare cum putem descrie mişcarea electronului în reţeaua cristalină din punctul de vedere al aproximaţiei legăturilor tari. În atomul izolat electronul se poate afla un timp îndelungat pe nivelul staţionar E_o. Când sunt apropiaţi atomii şi se formează reţeaua cristalină electronul va avea posibilitatea ca prin efect tunel să treacă de la un nod al reţelei la altul vecin. Astfel, nivelul energetic discret E_o, datorită interacţiunilor dintre orbitele periferice ale atomilor, se va despica într-o bandă energetică ΔE care este legată de timpul τ cât electronul se află în vecinătatea unui nod al reţelei prin relaţia de incertitudine $\Delta E \cdot \tau \approx \hbar$. Pentru electronii de pe orbitele periferice ale atomului $\Delta E \approx 1 eV$ şi corespunzător, vom avea $\tau \approx 10^{-15} s$, în timp ce, pentru electronii K din Na, când $\Delta E \approx 2 \cdot 10^{-19}\ eV$, electronul poate trece de la un nod al reţelei la altul într-un interval de timp mult mai mare (în acest caz $\tau \approx 1$ oră).

Să analizăm mişcarea electronului într-un câmp potenţial periodic, pentru o reţea cubică simplă. Dacă în relaţia (5.11.19) alegem ca nivel de referinţă a energiei electronului $E_o - C$, atunci putem scrie,

$$E(\vec{k}) = -2A \cdot (\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z) \quad , \qquad (5.11.22)$$

unde am considerat $E_o - C = 0$. Din această relaţie se poate observa că energia electronului în vecinătatea lui $k_x = k_y = k_z = 0$, adică în centrul zonei Brillouin, are valoarea minimă $E_{min} = -6A$, iar în $k_x = k_y = k_z = \frac{\pi}{a}$, adică în vârfurile cubului zonei Brillouin, va avea valoarea maximă $E_{max} = 6A$. Astfel, în cazul reţelei cubice simple lărgimea benzii energetice permise va fi $\Delta E = E_{max} - E_{min} = 12A$.

Pentru valori mici ale vectorului de undă $\vec{k}$, atunci când sunt satisfăcute inegalităţile, $ak_x << 1$, $ak_y << 1$, şi $ak_z << 1$, putem descompune funcţiile cosinus din (5.11.22) în serie Taylor şi, neglijând termenii de ordin superior, vom avea,

$$E(\vec{k}) = -2A \cdot \left[\left(1 - \frac{(ak_x)^2}{2}\right) + \left(1 - \frac{ak_y)^2}{2}\right) + \left(1 - \frac{(ak_z)^2}{2}\right)\right] =$$

$$= -6A + Aa^2\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right) = E_{min} + Aa^2\vec{k}^2 \quad . \qquad (5.11.23)$$

Astfel, pentru valori mici ale vectorului de undă $\vec{k}$, la fel ca în cazul legăturilor slabe, energia electronului nu depinde de orientarea lui $\vec{k}$ şi este proporţională cu $\vec{k}^2$.

Masa efectivă scalară a electronului la marginea inferioară a benzii energetice permise va fi,

$$m_n^*(0) = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)_{k=0}} = \frac{\hbar^2}{2a^2A} = \frac{6\hbar^2}{a^2\Delta E} \quad . \qquad (5.11.24)$$

De aici se poate observa că electronul are o masă efectivă pozitivă la marginea inferioară a benzii energetice permise şi, dacă ţinem cont că pentru majoritatea cristalelor $a = const.$, atunci rezultă că masa efectivă a electronului este invers proporţională cu lărgimea benzii energetice permise.

La marginea superioară a benzii energetice permise vectorul de undă va avea componentele,

$$\frac{\pi}{a} - k_x = k_x' \;;\; \frac{\pi}{a} - k_y = k_y' \;;\; \frac{\pi}{a} - k_z = k_z' \,,$$

şi, considerând $ak_x' < 1$, $ak_y' < 1$, 1 şi $ak_z' < 1$, putem scrie

$$E = -2A\left[\cos(\pi - ak_x') + \cos(\pi - ak_y') + \cos(\pi - ak_z')\right] =$$

$$= 2A \left| \cos(ak_x') + \cos(ak_y') + \cos(ak_z') \right| =$$

$$= 6A - Aa^2 \left(k_x'^2 + k_y'^2 + k_z'^2 \right) = E_{max} - Aa^2 \vec{k}'^2 \quad . \qquad (5.11.25)$$

La fel ca mai sus, pentru masa efectivă a electronului la marginea superioară a benzii energetice permise, vom avea,

$$m_n^*(\pi/a) = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k'^2}\right)_{\vec{k}'=0}} = -\frac{\hbar^2}{2Aa^2} = -\frac{6\hbar^2}{a^2 \Delta E} \quad , \qquad (5.11.26)$$

De aici rezultă că la marginea superioară a benzii energetice permise masa efectivă a electronului este negativă. Prin urmare, masa efectivă a golului va fi,

$$m_p^*(\pi/a) = -m_n^*(\pi/a) = -\frac{\hbar^2}{2a^2 A} = \frac{6\hbar^2}{a^2 \Delta E} \quad . \qquad (5.11.27)$$

Din cele arătate mai sus rezultă că suprafeţele izoenergetice în spaţiul $\vec{k}$, atât în centrul zonei Brillouin ($k_x = k_y = k_z = 0$) cât şi în vârfurile cubului ($\pm k_x = \pm k_y = \pm k_z = \pi/a$), vor avea o formă sferică. În domeniul valorilor intermediare ale energiei, suprafeţele izoenergetice vor avea o formă mai complicată. Prin urmare, pentru valori ale energiei, mai îndepărtate de marginile benzilor energetice permise, comportarea electronilor strâns legaţi se deosebeşte esenţial de comportarea electronilor cvasiliberi.

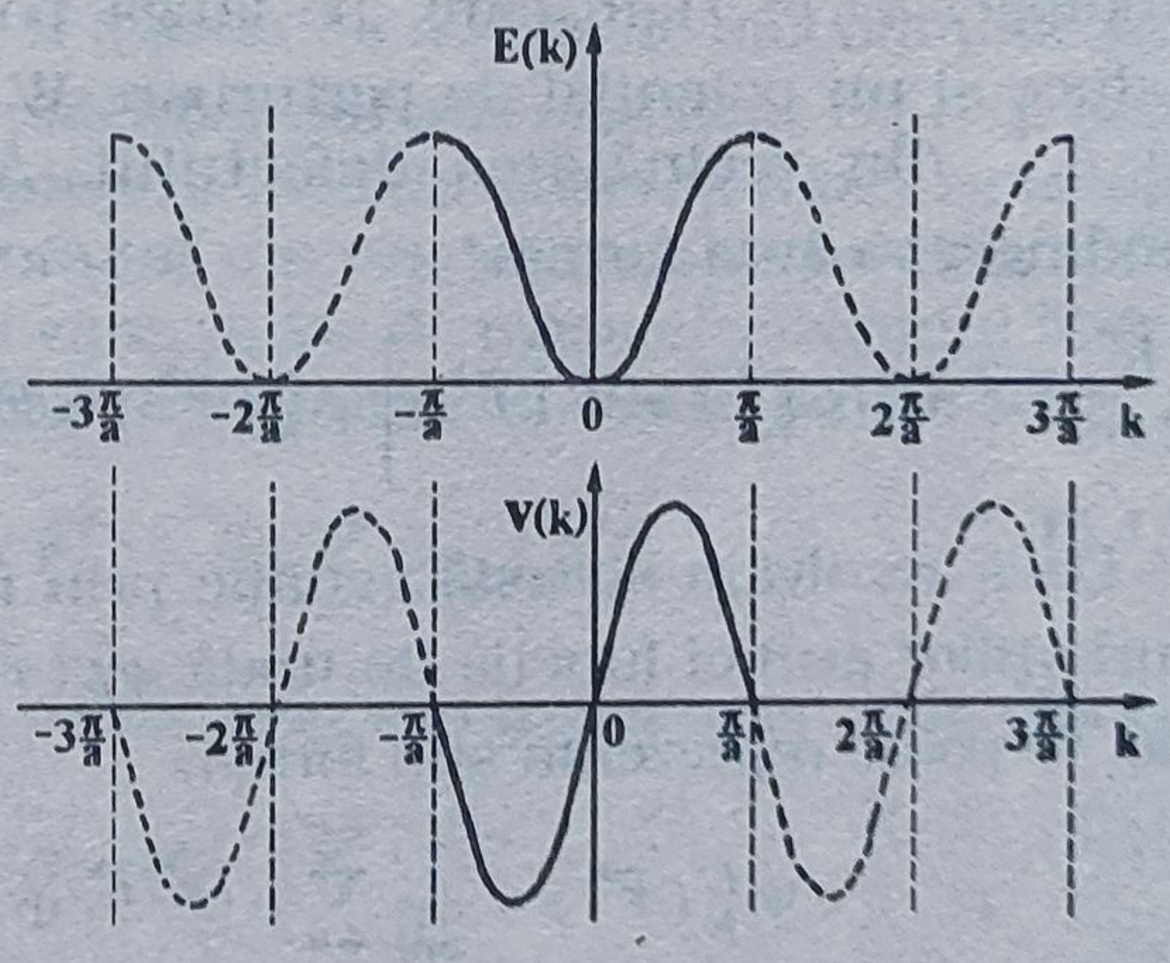


Fig. 5.18. Dependenţa energiei E(k) şi a vitezei v(k) de vectorul de undă k în cazul unidimensional.

Utilizând relaţiile (5.9.4) şi (5.11.22), pentru viteza medie cuantică a electronului în spaţiul $\vec{k}$, putem scrie

$$\vec{v} = \frac{2Aa}{\hbar} \left[\hat{x} \cdot \sin(ak_x) + \hat{y} \cdot \sin(ak_y) + \hat{z} \cdot \sin(ak_z) \right] \quad . \qquad (5.11.28)$$

unde aici $\hat{x}$, $\hat{y}$, $\hat{z}$, sunt versorii axelor k_x, k_y, k_z. Din formula (5.11.28) remarcăm faptul că viteza electronului depinde nu numai de valoarea absolută a vectorului de undă ci şi de orientarea lui. Tot din relaţia (5.11.28) mai rezultă că, atât la marginea inferioară cât şi la marginea superioară a benzii energetice permise viteza electronului este egală cu zero.

5.12 NIVELE ENERGETICE LOCALE.

În paragrafele anterioare noi am analizat spectrul energetic al purtătorilor de sarcină într-un cristal ideal cu o dispunere perfect ordonată a atomilor în nodurile reţelei cristaline. Aşa cum se ştie, cristalele reale pot avea diferite tipuri de defecte structurale. Cel mai răspândit tip de defecte structurale în semiconductori îl constituie impurităţile care se introduc special în scopul de a modifica rezistivitatea sau tipul conducţiei electrice. Prezenţa acestor impurităţi va determina o influenţă puternică asupra mişcării purtătorilor de sarcină şi va cauza o perturbare a spectrului energetic. În acest caz, găsirea funcţiilor de undă şi a spectrului energetic al electronilor se poate realiza prin rezolvarea ecuaţiei lui Schrödinger (5.11.7) în care, pe lângă potenţialul periodic $U(\vec{r})$, se introduce şi un potenţial de perturbare $W(\vec{r})$, localizat într-o regiune mică v_R, din vecinătatea defectului. Astfel, în acest caz ecuaţia Schrödinger va avea forma,

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) + W(\vec{r})\right]\psi_k^L(\vec{r}) = E_L(\vec{k})\,\psi_k^L(\vec{r}) \quad . \qquad (5.12.1)$$

Dacă rezolvăm această ecuaţie prin metodele obişnuite ale teoriei perturbaţiilor atunci funcţia de undă $\psi_k^L(\vec{r})$, care caracterizează stările locale, se poate reprezenta sub forma,

$$\psi_k^L(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\cdot\Phi(\vec{r}-\vec{R}) \quad , \qquad (5.12.2)$$

unde $\Phi(\vec{r}-\vec{R})$ este o funcţie Vannier care este diferită de zero numai într-un volum mic, v_R, din vecinătatea punctului $\vec{R}$.

Tot din rezolvarea ecuaţiei (5.12.1) se poate determina şi spectrul energetic al stărilor locale. Din teorie rezultă că dacă peste câmpul periodic

al cristalului se suprapune perturbarea locală $W(\vec{r})$, atunci unul din nivelele energetice de la marginea superioară a benzii energetice permise se desprinde şi coboară în jos dacă $W<0$, iar dacă $W>0$, atunci se desprinde şi urcă în sus un nivel de la marginea superioară a benzii energetice permise. Prin urmare, nivelul energetic $E_L(\vec{k})$, în urma acţiunii câmpului local $W(\vec{r})$, se va situa în banda energetică interzisă. Din cele arătate mai sus rezultă că prezenţa defectelor structurale (vacanţe, impurităţi, dislocaţii sau alte tipuri de defecte, care perturbă ordinea ideală a reţelei cristaline) determină apariţia unor stări energetice permise în banda energetică interzisă (fig.5.19).

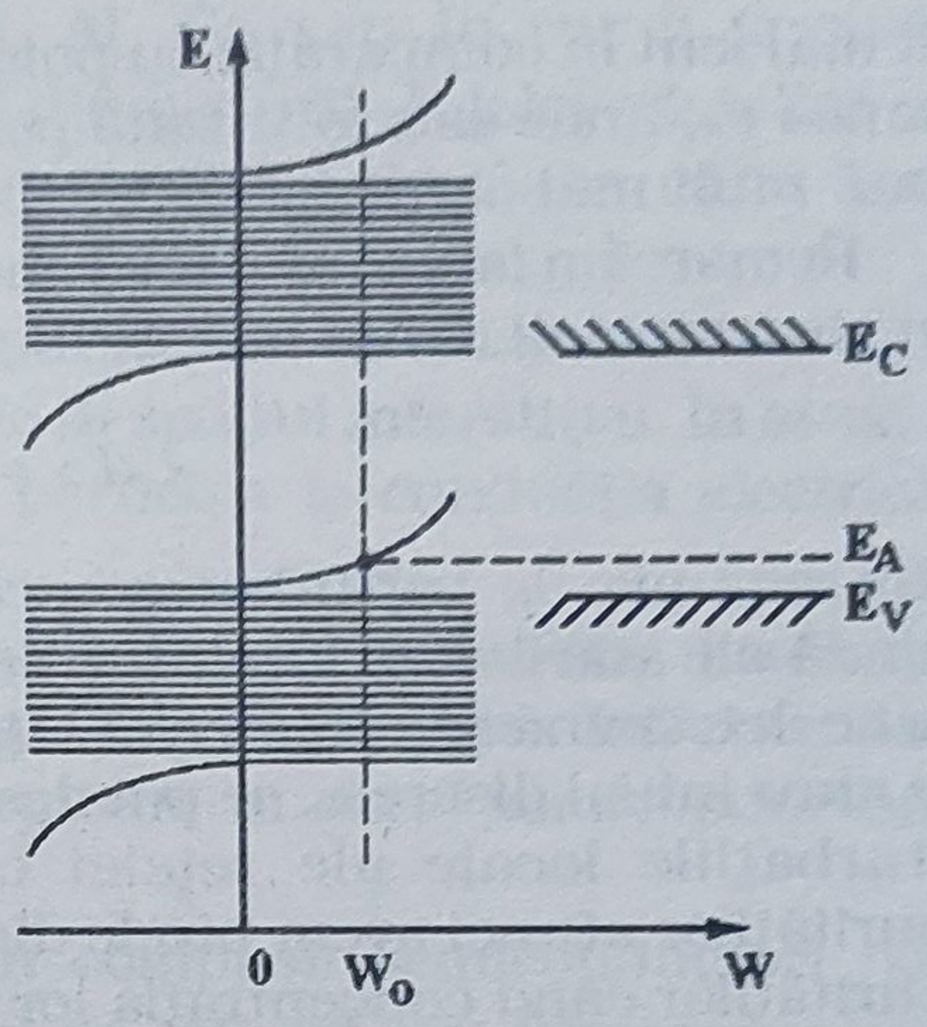


Fig.5.19. Apariţia în banda energetică interzisă a nivelelor energetice permise când peste potenţialul periodic al cristalului se suprapune potenţialul perturbării locale W.

Rezolvarea ecuaţiei (5.12.1), pentru o formă concretă a potenţialului de perturbare $W(\vec{r})$, prezintă o serie de dificultăţi deoarece trebuie găsită mai întâi forma potenţialului selfconsistent $U(\vec{r})$. Pentru a înlătura aceste dificultăţi s-a propus "*metoda masei efective*", care constă în a considera în cazul electronului din cristal ecuaţia lui Schrödinger pentru electronul liber, dar în care, în loc de masa electronului liber, se consideră masa efectivă a electronului din cristal. Astfel putem scrie,

$$-\frac{\hbar}{2m^*}\nabla^2\psi_k(\vec{r}) = E(\vec{k})\,\psi_k(\vec{r}) \quad . \tag{5.12.3}$$

Soluţia acestei ecuaţii se poate scrie sub forma unei unde plane,

$$\psi_k(\vec{r}) = A\cdot\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) \quad , \tag{5.12.4}$$

unde A este o constantă iar dacă tensorul masei efective m^* este adus la forma diagonală şi are componentele m_1, m_2, şi m_3, atunci energia electronului va fi,

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar}{2}\cdot\left[\frac{(k_x-k_{xo})^2}{m_1}+\frac{(k_y-k_{yo})^2}{m_2}+\frac{(k_z-k_{zo})^2}{m_3}\right] \quad , \tag{5.12.5}$$

unde k_{xo} , k_{yo} şi k_{zo} sunt coordonatele minimului absolut pentru banda de conducţie din prima zonă Brillouin. Metoda masei efective se poate utiliza numai cu condiţia ca potenţialul de perturbare $W(\vec{r})$ să varieze mult mai lent în comparaţie cu potenţialul periodic $U(\vec{r})$. Cu alte cuvinte, regiunea v_R, unde este localizată perturbarea trebuie să aibă o dimensiune liniară mult mai mare decât constanta reţelei cristaline.

Remarcăm faptul că dacă concentraţia medie a defectelor structurale N creşte atunci distanţa medie,

$$< d > = N_D^{-1/3} \ ,$$

dintre regiunile v_R perturbate va scădea. Pe măsură ce N_D creşte, funcţiile de undă ale stărilor de localizare se vor suprapune din ce în ce mai mult, ceea ce determină şi o creştere a interacţiunii de schimb iar nivelele locale, care erau iniţial discrete, se pot desface în benzi energetice permise. Dacă perturbaţiile locale ale reţelei cristaline sunt cauzate de prezenţa impurităţilor atunci avem nivele discrete şi respectiv, benzi energetice ale impurităţilor când concentraţia lor este mai mare.

5.13. IMPURITĂŢI DONOARE ŞI ACCEPTOARE ÎN SEMICONDUCTORI

5.13.1. IMPURITĂŢI DONOARE ŞI ACCEPTOARE.

Prezenţa impurităţilor sau a defectelor în reţeaua cristalină a unui semiconductor poate determina mai multe tipuri de interacţiuni.

Dacă numărul electronilor de valenţă ai impurităţii este mai mare decât numărul electronilor de valenţă ai atomului din reţeaua de bază a cristalului atunci impuritatea poate ceda uşor unul sau mai mulţi electroni care pot participa la actul conducţiei electrice. Acest tip de impurităţi determină o conducţie electronică a semiconductorului şi poartă denumirea de *impurităţi donoare*. De exemplu, atomul de As are cinci electroni de valenţă şi va fi donor atât în Ge cât şi în Si. La fel, un atom de Te, care substituie As din reţeaua GaAs va fi donor. Tot donor va fi şi atomul de Si când înlocuieşte un atom de Ga în reţeaua GaAs.

În cazul când numărul electronilor de valenţă ai impurităţii este mai mic decât numărul electronilor de valenţă ai atomului pe care îl substituie

în reţeaua cristalină a semiconductorului atunci o astfel de impuritate poate uşor primi unul sau mai mulţi electroni de la atomii reţelei de bază ai cristalului semiconductor. Acest tip de impurităţi se numesc *impurităţi acceptoare*. De exemplu, atomii de B, Al, Ga sau In vor fi impurităţi acceptoare când substituie atomii de Si din nodurile reţelei cristaline a Si. La fel, atomul de Zn va fi acceptor în cristalul de GaAs când acesta substituie atomul de Ga.

Uneori este posibil ca atomii impurităţilor să nu substituie atomii din nodurile reţelei cristaline ci să se afle în spaţiul interstiţial. În acest caz electronii de pe orbitele periferice pot participa la conducţia electrică şi astfel atomul interstiţial va fi un donor.

Absenţa unor atomi din nodurile reţelei cristaline (vacanţele) determină o creştere a numărului de legături chimice nesatisfăcute. Astfel se poate explica apariţia nivelelor acceptoare în cazul semiconductorilor cu vacanţe.

Abaterea de la stoechiometrie în compuşii semiconductori poate duce la apariţia nivelelor donoare (exces de cationi) sau acceptoare (exces de anioni). În cazul semiconductorilor din grupa $A^{IV}B^{VI}$, vacanţele pot juca un rol esenţial în stabilirea tipului de conducţie electrică. De exemplu, în cazul PbTe s-a stabilit că nu surplusul unui anumit tip de ioni determină tipul de conducţie ci natura vacanţelor. Astfel, vacanţa de Pb în reţeaua cristalină a PbTe face ca două stări din banda de valenţă să treacă în banda de conducţie şi cum fiecărui atom de Pb îi revin patru electroni de valenţă rezultă că o vacanţă de Pb conduce la apariţia a două goluri în banda de valenţă. În schimb, o vacanţa de Te în cristalul de PbTe îmbogăţit în Pb face ca opt nivele din banda de valenţă să treacă în banda de conducţie şi să fie indepărtaţi cei şase electroni de valenţă ai Te. Prin urmare, ceilalţi doi electroni, pentru care nu mai există stări în banda de valenţă, vor ocupa două stări din banda de conducţie, determinând o conducţie electronică a cristalului de PbTe îmbogăţit în Pb.

În general, atât prezenţa impurităţilor donoare şi acceptoare cât şi a vacanţelor va determina o perturbare locală a ordinii în reţeaua cristalină ideală. Prin urmare, pentru a rezolva riguros problema spectrului energetic al electronilor ar trebui să rezolvăm ecuaţia lui Schrödinger în care, pe lângă potenţialul periodic al reţelei cristaline trebuie să adăugăm încă un termen care să descrie perturbarea locală în regiunea v_R a cristalului, cauzată de prezenţa defectului structural. În continuare vom urmări numai unele aspecte calitative ale teoriei elementare a nivelelor energetice induse de impurităţi în semiconductori.

5.13.2. NIVELE ENERGETICE DONOARE ŞI ACCEPTOARE.

Să presupunem că într-un nod din reţeaua cristalină a Si se află un atom de As cu cei cinci electroni de valenţă. Patru din aceşti electroni vor participa la formarea legăturilor chimice covalente. Al cincilea electron, care nu participă la formarea legăturilor chimice, va interacţiona cu un număr mare de atomi de Si şi din aceste motive este relativ slab legat de ionul de As^+ prin intermediul forţelor de natura coulombiană. Comportarea acestui electron este oarecum asemănătoare cu cea a electronului din atomul de hidrogen dar trebuiesc luate în consideraţie două particularităţi. În primul rând acest electron se află nu numai în câmpul coulombian al ionului de As^+ ci şi în câmpul periodic al reţelei cristaline. Din aceste motive va trebui să luăm în consideraţie nu masa electronului liber ci masa efectivă m_n^*. În al doilea rând interacţiunea dintre electron şi sarcina pozitivă a ionului se realizează în interiorul corpului solid cu constanta dielectrică ε şi deci, în expresia energiei potenţiale a electronului, trebuie să introducem şi mărimea ε , adică

$$W(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o\,\varepsilon\,r} \quad , \tag{5.13.6}$$

unde ε_o este constanta dielectrică a vidului. Astfel, ecuaţia Schrödinger pentru electronul atomului de As care nu participă la formarea legăturilor chimice, se poate scrie sub forma,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\,m_n^*}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o\,\varepsilon\,r}\right)\psi_D = E_n\psi_D \quad , \tag{5.13.7}$$

unde ψ_D este funcţia de undă care caracterizează electronul ce interacţionează cu ionul As^+. Rezolvând această ecuaţie, la fel ca în cazul atomului de hidrogen, pentru valorile proprii ale energiei obţinem,

$$E_D = E_c - \frac{m_n^* e^4}{8h^2\varepsilon^2\varepsilon_o^2 n^2} \quad , \tag{5.13.8}$$

unde energia este socotită de la marginea inferioară E_c a benzii de conducţie iar numărul cuantic principal $n = 1,2,3,\ldots$. Această relaţie se mai poate transcrie astfel,

$$E_D = E_C - \frac{m_o e^4}{8\varepsilon_o^2 h^2} \cdot \left(\frac{m_n^*}{m_o}\right) \cdot \frac{1}{n^2 \varepsilon^2} \quad , \tag{5.13.9}$$

şi, dacă se introduc valorile constantelor ($e = 1{,}6 \cdot 10^{-19} C$; $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34} Js$; $\varepsilon_o = 8{,}854 \cdot 10^{-12} Fm^{-1}$; $m_o = 9{,}1 \cdot 10^{-31} kg$), iar energia se exprimă în eV, atunci obţinem,

$$E_D = E_C - \frac{13{,}58}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{m_n^*}{m_o}\right) \cdot \frac{1}{n^2} = E_C - \frac{\Delta E_D}{n^2} \quad , \tag{5.13.10}$$

unde $13{,}58eV$ reprezintă energia de ionizare a atomului de hidrogen iar,

$$\Delta E_D = \frac{13{,}58}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{m_n^*}{m_o}\right) \quad , \tag{5.13.11}$$

este energia stării fundamentale ($n = 1$) a atomului de impuritate donoare, raportată la marginea inferioară a benzii de conducţie.

Din formula (5.13.10) rezultă că nivelul energetic fundamental ($n = 1$) al impurităţii donoare se află în banda interzisă, mai jos de banda de conducţie E_C , cu mărimea ΔE_D. Se poate observa uşor că energia de ionizare a impurităţilor donoare,

$$\Delta E_D = E_C - E_D = \frac{13{,}58}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{m_n^*}{m_o}\right) \cdot \frac{1}{n^2} \quad , \tag{5.13.12}$$

este de ε^2 ori mai mică decât energia de ionizare a atomului de hidrogen. În particular, dacă pentru Ge luăm $m_n^* = 0{,}25 m_o$, $\varepsilon = 16$, atunci pentru energia de ionizare de pe nivelul fundamental ($n = 1$) obţinem,

$$\Delta E_D = E_C - E_D = \frac{13{,}58}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{m_n^*}{m_o}\right) = 0{,}013 eV \quad .$$

Dacă pentru electronul care nu participă la formarea legăturilor chimice se calculează raza orbitei, la fel ca în cazul atomului de hidrogen, atunci se obţine

$$a = \frac{\varepsilon_o h^2}{\pi e^2 m_n^*} \cdot \varepsilon\, n^2 = a_B \cdot \left(\frac{m_o}{m_n^*}\right) \cdot \varepsilon\, n^2 \quad , \tag{5.13.13}$$

unde $a_B = (\varepsilon_o h^2 / \pi e^2 m_o)$ este raza Bohr a primei orbite pentru atomul de hidrogen. Pentru prima orbită a electronului unei impurităţi donoare în Ge se obţine $a = 60 a_B = 32$ Å. Cum constanta reţelei cristaline a Ge este egală cu 5,62Å rezultă că prima orbită a electronului care nu participă la formarea legăturilor chimice cuprinde aproximativ 200 noduri ale reţelei cristaline. Acest rezultat justifică modelul ales care presupune că mişcarea electronului se realizează într-un mediu cu constanta dielectrică continuă.

Să analizăm cazul impurităţilor acceptoare. În acest scop să presupunem că într-un nod al reţelei cristaline a Si se află un atom de bor. Cum borul face parte din grupa a III-a, rezultă ca lui îi va lipsi un electron pentru completarea legăturii chimice. Legătura chimică nesatisfacută, adică golul, se comportă ca o particulă cu sarcina pozitivă. Rezolvând şi în acest caz o problemă similară cu cea pentru atomul de hidrogen, pentru valorile proprii ale energiei obţinem,

$$E_A = E_v + \frac{m_o e^4}{8h^2\varepsilon_o^2\varepsilon^2 n^2} \cdot \left(\frac{m_p^*}{m_o}\right) = E_v + \frac{\Delta E_A}{n^2} \quad , \qquad (5.13.14)$$

şi deci, pentru $n = 1$, avem

$$\Delta E_A = E_A - E_v = \frac{13{,}58}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{m_p^*}{m_o}\right), eV$$

unde m_p^* este masa efectivă a golului. Prin urmare, nivelul energetic acceptor se află în banda interzisă, deasupra marginii superioare a benzii de valenţă E_v, la distanţa energetică ΔE_A.

Din analiza prezentată mai sus rezultă ca nivelele energetice ale impurităţilor donoare sau acceptoare, cauzate de atomii elementelor din grupele V şi respectiv, III, în semiconductorii cu legături chimice covalente de tipul Ge şi Si, pot fi descrise destul de bine cu ajutorul modelului simplu al atomului de hidrogen. Energia de ionizare a acestor impurităţi este direct proporţională cu masa efectivă a purtătorilor de sarcină şi invers proporţională cu pătratul constantei dielectrice relative ε.

Rezultatele experimentale arată că nu întotdeauna impurităţile din grupele III şi V dau în Ge şi Si nivele energetice apropiate de banda de conducţie şi respectiv, de banda de valenţă, aşa cum rezultă din relaţiile (5.13.9) şi (5.13.14), care au la bază modelul atomului de hidrogen. Discrepanţele care apar sunt cauzate de modelul simplu ales care nu ţine cont de caracterul tensorial al maselor efective, de forma orbitelor pe care se află electronii de valenţă cât şi de faptul că raza Bohr, evaluată cu

ajutorul relaţiei (5.13.13) pentru starea fundamentală (n=1), este relativ mică. Pentru stările excitate (n=2,3,4,...), calculele efectuate în cadrul modelului hidrogenoid cu ajutorul relaţiilor (5.13.9) şi (5.13.14) dau rezultate care, practic, coincid cu rezultatele experimentale. Acest lucru se explică prin faptul că raza Bohr, corespunzătoare stărilor excitate, este mai mare.

Atomii elementelor din grupele I, II, VI şi VII dau în banda interzisă a semiconductorilor cu legături chimice covalente nivele energetice mult mai depărtate de marginea inferioară a benzii de conducţie E_c sau de marginea superioară a benzii de valenţă E_V . În tabelul 5.1 sunt date nivelele energetice pentru câteva impurităţi în Ge şi Si.

Aceste elemente pot intra în reţeaua cristalină ca atom donor (D) sau acceptor (A) şi pot fi ionizate o singură dată ($D^{(1)}$ sau $A^{(1)}$) sau dublu ionizate ($D^{(2)}$ sau $A^{(2)}$). Se pot realiza situaţii când una şi aceeaşi impuritate formează atât nivele acceptoare cât şi donoare, de exemplu Au în Ge (Tabelul5.1).

Dacă concentraţia impurităţilor într-un semiconductor este mare, atunci poate avea loc suprapunerea funcţiilor de undă ale purtătorilor de sarcină, localizaţi în vecinătatea lor. O astfel de suprapunere este mai probabilă când distanţa medie dintre impurităţi este comparabilă cu distanţa medie dintre impurităţi şi purtătorii de sarcină. În acest caz nivelul energetic discret al impurităţilor se despică într-o "*bandă energetică a impurităţilor*", situată în banda interzisă a semiconductorului şi în care poate avea loc transportul purtătorilor de sarcină. Dacă concentraţia impurităţilor creşte, atunci creşte şi lărgimea benzii de impurităţi care, la un moment dat, poate contacta banda principală de energii permise. De exemplu, în cazul Ge, când impurităţile din grupa a V-a ating concentraţia critică $N_c \approx 10^{17} cm^{-3}$, banda impurităţilor face contact cu marginea inferioară a benzii de conducţie.

Mai sus noi am analizat stările donoare şi acceptoare în cazul când perturbarea potenţialului periodic al reţelei cristaline, creată de impurităţi, variază slab cu distanţa (5.13.6) şi se poate utiliza metoda masei efective (5.13.7). Cum însă ionii impurităţilor au dimensiuni finite rezultă că, în anumite situaţii, potenţialul de perturbare are un caracter de localizare (regiunea v_R este mică) mai pronunţat decât potenţialul de tip coulombian (5.13.6). În acest caz nu se mai poate utiliza ecuaţia (5.13.7) şi, de regulă, apar nivele energetice mult mai depărtate faţă de marginea inferioară a benzii de conducţie sau de marginea superioară a benzii de valenţă.

Tabelul 5.1. Nivelele energetice ale unor impurităţi în Ge şi Si

Impuritatea	Nivel acceptor sau donor	Nivelul energetic, eV	
		Si	Ge
B	A	E_v + 0,015	E_v + 0,0104
Al	A	E_v + 0,057	E_v + 0,0102
Ga	A	E_v + 0,065	E_v + 0,0108
In	A	E_v + 0,160	E_v + 0,0112
P	D	E_c - 0,044	E_c - 0,0120
As	D	E_c - 0,049	E_c - 0,0127
Sb	D	E_c - 0,039	E_c - 0,0096
Li	D	E_c - 0,033	E_c - 0,0093
Cu	A	E_v + 0,024	E_v + 0,0400
	$A^{(1)}$	E_v + 0,370	E_v + 0,3300
	$A^{(1)}$	E_v + 0,520	E_c - 0,0260
Ag	A	E_c - 0,330	E_v + 0,1300
	$A^{(1)}$	-	E_c - 0,2900
	$A^{(2)}$	-	E_c - 0,0400
	D	E_v + 0,340	-
Au	D	E_v + 0,350	E_v + 0,0500
	A	E_c - 0,540	E_v + 0,1600
	$A^{(1)}$	-	E_c - 0,2000
	$A^{(2)}$	-	E_c - 0,0400

Zn	A	E_v + 0,310	E_v + 0,0300
	$A^{(1)}$	E_v + 0,550	E_v + 0,0900
Cd	A	E_c - 0,450	E_v + 0,0500
	$A^{(1)}$	E_v + 0,550	E_v + 0,1600
Mn	A	-	E_v + 0,1600
	D	E_c - 0,530	E_c - 0,3700
Ni	A	E_v + 0,230	E_v + 0,2200
	$A^{(1)}$	E_v + 0,700	E_c - 0,3000
Co	A	E_v + 0,390	E_v + 0,2500
	$A^{(1)}$	-	E_c - 0,3100

Existenţa nivelelor adânci ale impurităţilor nu se mai poate explica cu ajutorul modelului hidrogenoid al atomului. Energia de legătură a electronului de atomul impurităţii este cu atât mai mare şi deci nivelul este cu atât mai adânc cu cât interacţiunea lui cu reţeaua cristalină este mai slabă iar raza orbitei electronice este mai mică. Astfel, pentru a descrie comportarea unui astfel de electron vom considera un potenţial ecranat iar energia potenţială de interacţiune a electronului cu impuritatea se poate scrie sub forma,

$$W(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_o r} \cdot \exp(-\alpha r) \quad , \qquad (5.13.16)$$

unde $1/\alpha$ reprezintă raza efectivă de acţiune a câmpului de perturbare. Cu cât valoarea lui α este mai mare cu atât raza de acţiune a potenţialului este mai mică iar perturbarea este mai *"localizată"*. Să vedem mai departe cum se comportă nivelul energetic al impurităţii când perturbarea potenţialului periodic al cristalului este de forma (5.13.16). În acest scop să evaluăm mai întâi energia medie de perturbare cu ajutorul relaţiei,

$$W_o = \frac{1}{v_R} \cdot \int_{v_R} W(r)\, d\tau = \frac{1}{(4\pi R^3/3)} \cdot \int_o^R W(r) \cdot 4\pi r^2\, dr \quad .$$

şi, ţinând cont de expresia (5.13.16), obţinem imediat,

$$W_o = - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o\varepsilon\,(\alpha\, R)^3} \cdot (1 - e^{-\alpha R} - \alpha R e^{-\alpha R})$$

Dacă considerăm că raza regiunii perturbate este,

$$R = f/\alpha \quad ,$$

unde $f \approx 3$, atunci pentru energia medie de perturbare avem relaţia,

$$W_o = - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o\varepsilon} \cdot \frac{3\alpha}{f^3} \quad .$$

Din această relaţie rezultă că, pe măsură ce α creşte, raza regiunii de perturbare se micşorează ($R = f/\alpha$) iar deplasarea nivelului energetic al stării localizate creşte (W_o în valoare absolută creşte). Observăm că în cazul unui potenţial coulombian de interacţiune $\alpha = 0$.

Nivelele adânci din semiconductori joacă un rol foarte important în procesele de neechilibru care au loc atunci când sunt creaţi purtători de sarcină prin diferite metode de injecţie.

5.13.3. STĂRI NATURALE DE SUPRAFAŢĂ .

Analiza spectrului energetic al purtătorilor de sarcină care a fost prezentată în paragrafele anterioare are la bază periodicitatea infinită a reţelei cristaline. În situaţii reale cristalele prezintă o imperfecţiune inerentă, cauzată de dimensiunile finite, adică de suprafeţele care le limitează. În continuare vom analiza modificarea spectrului energetic cauzată de perturbarea potenţialului periodic al reţelei cristaline în regiunea de suprafaţă a cristalului. Pentru aceasta vom considera un model linear de câmp potenţial şi vom ţine cont de condiţiile de frontieră. Un astfel de model este reprezentat în figura 5.20, unde originea sistemului de axe se află la suprafaţa cristalului iar în sensul pozitiv al axei se întinde cristalul unidimensional semiinfinit, caracterizat prin potenţialul selfconsistent periodic $U(x) = U(x + a)$, unde a este constanta reţelei unidimensionale. În partea stângă a sistemului de axe vom considera potenţialul constant U_o. Astfel variaţia potenţialului cu distanţa se poate scrie sub forma,

$$U(x) = \begin{cases} U_o, & pentru \quad x < 0 \\ U(x) = U(x+a), & pentru \quad x \geq 0 \end{cases} \qquad (5.13.17)$$

iar ecuaţiile lui Schrödinger pentru cele două regiuni vor fi,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\psi_1(x)}{dx^2} + U_o\psi_1(x) = E\psi_1(x) \qquad (x < 0) \qquad (5.13.18)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\psi_1(x)}{dx^2} + U(x)\psi_2(x) = E\psi_2(x) \qquad (x \geq 0) \qquad (5.13.19)$$

Mai departe vom presupune că energia electronului $E < U_o$. Soluţia ecuaţiei Schrödinger (5.13.18) se poate scrie sub forma,

$$\psi_1(x) = A \cdot e^{\chi x} + B \cdot e^{-\chi x} \quad ; \quad \chi = \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{2m(U_o - E)} \qquad (5.13.20)$$

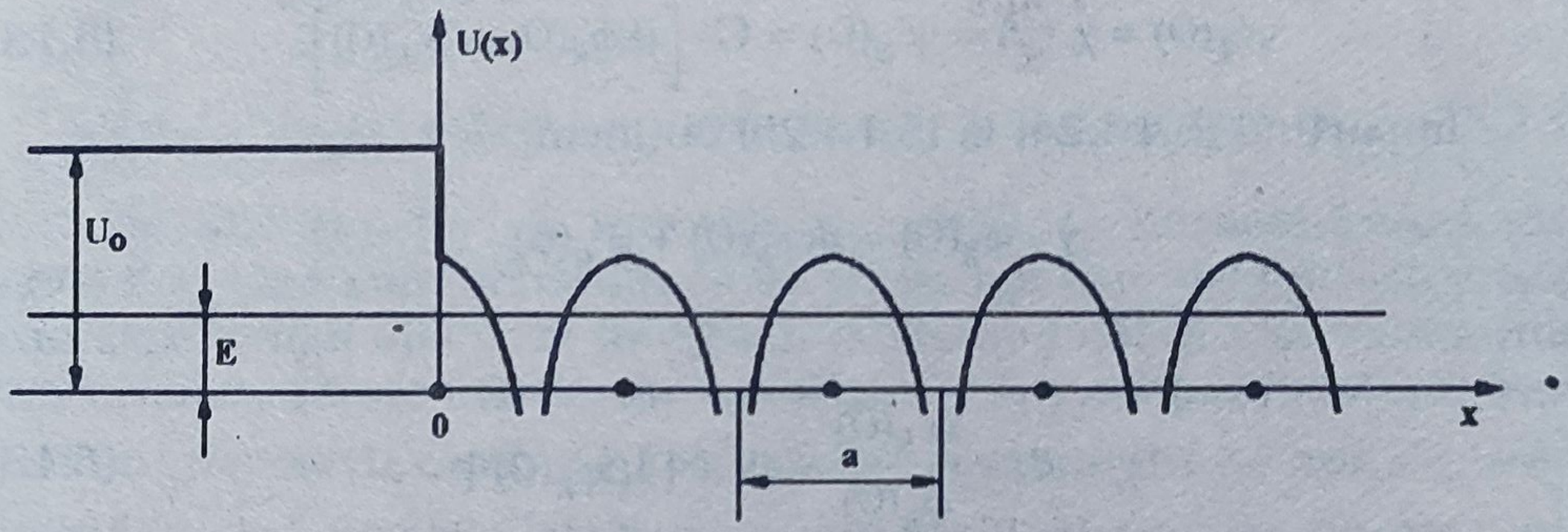


Fig. 5.20. Variaţia cu distanţa a potenţialului selfconsistent în cazul unui cristal unidimensional semiinfinit.

Al doilea termen din membrul drept al relaţiei (5.13.20), pentru $x \to -\infty$, tinde la infinit şi deci trebuie să considerăm pe B=0. Când $x > 0$ şi are valori mari, influenţa suprafeţei asupra sistemului considerat de noi se poate neglija iar soluţia ecuaţiei lui Schrödinger trebuie căutată sub forma de funcţii Bloch,

$$\psi_2(x) = \varphi_{\pm k}(x) \cdot \exp(\pm kx) \quad . \qquad (5.13.21)$$

Vectorul de undă care figurează în funcţiile de undă Bloch pentru un cristal infinit este un vector real, altfel funcţiile de undă ar fi egale cu ∞. Cum în acest caz nu se poate realiza condiţia $x < 0$, vectorul de undă k ar trebui să fie imaginar. În plus, dacă vectorul de undă este real atunci atât

funcţia de undă cât şi derivata ei nu mai sunt continui în punctul $x = 0$. Aceste condiţii pot fi satisfăcute de funcţia de undă $\psi_2(x)$ numai dacă vectorul de undă este imaginar, adică

$$k = k_1 + ik_2 \quad . \tag{5.13.22}$$

În aceste condiţii soluţia generală a ecuaţiei (5.13.19) se poate scrie sub forma,

$$\psi_2(x) = C \cdot \varphi_k(x) \cdot e^{i(k_1 + ik_2)x} + D \cdot \varphi_{-k}(x) \cdot e^{-i(k_1 + ik_2)x} \quad . \tag{5.13.23}$$

Cum $\psi_2(x)$ nu trebuie să tindă la infinit pentru $x \to \infty$, rezultă că D=0. Pentru a găsi valorile constantelor A şi C scriem condiţiile de continuitate pentru funcţiile $\psi_1(x)$ şi $\psi_2(x)$ în punctul $x = 0$,

$$\psi_1(0) = A = \psi_2(0) = C \cdot \varphi_k(0) \quad , \tag{5.13.24}$$

$$\psi'_1(0) = \chi \cdot A = \psi'_2(0) = C \cdot \left[ik\varphi_k(0) + \varphi'_k(0) \right] \quad . \tag{5.13.25}$$

Împărţind (5.13.24) la (5.13.25) obţinem,

$$\chi \cdot \varphi_k(0) = ik\varphi_k(0) + \varphi'_k(0) \quad ,$$

sau,

$$\chi = ik + \frac{\varphi'_k(0)}{\varphi_k(0)} = ik + [\ln\varphi_k(0)]' \quad . \tag{5.13.26}$$

Cum funcţia $\varphi_k(x)$ este, în general, complexă rezultă că şi logaritmul ei va fi tot complex, adică putem scrie,

$$[\ln\varphi_k(0)]' = \lambda + i\mu \quad . \tag{5.13.27}$$

Introducând această relaţie în (5.13.26) obţinem,

$$\chi = ik + \lambda + i\mu = ik_1 - k_2 + \lambda + i\mu \quad . \tag{5.13.28}$$

şi ţinând cont de faptul că mărimea χ este reală rezultă imediat că avem relaţiile,

$$\chi = \lambda - k_2 \quad şi \quad k_1 = -\mu \quad . \tag{5.13.29}$$

Având în vedere relaţia (5.13.20), pentru energia electronului în cristal putem scrie,

$$E(k) = U_0 - \frac{\hbar^2\chi^2}{2m} = U_0 - \frac{\hbar^2(k_2 - \lambda)^2}{2m} = U_0 - \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\varphi' k(0)}{\varphi_k(0)} + ik\right]^2 . \qquad (5.13.30)$$

Aşa cum rezultă din această relaţie valoarea energiei depinde de forma potenţialului periodic pentru $x \geq 0$. I.E.Tamm a arătat (1932) că dacă potenţialul periodic $U(x)$ se aproximează prin bariere de potenţial periodice (modelul Kronig-Penney), atunci, în anumite condiţii, în fiecare bandă energetică interzisă apare câte un nivel energetic de suprafaţă. Din relaţia (5.13.30) observăm că daca $k_2 \neq 0$, atunci energia electronului poate avea valori suplimentare faţă de cele ale spectrului energetic pentru electronul din cristalul infinit deoarece în acest caz valorile energiei sunt determinate de condiţia $k_2 = 0$. Astfel, nivelele energetice care apar datorită dimensiunilor finite ale cristalului trebuie să se afle în banda energetică interzisă. Stările care corespund acestor nivele sunt descrise de funcţiile de undă,

$$\psi_1(x) = A \cdot e^{\chi x} , \qquad (x < 0) \qquad (5.13.31)$$

$$\psi_2(x) = C \cdot \varphi_k(x) \exp(ik_1 x) \cdot \exp(-k_2 x) , \quad (x \geq 0 \text{ şi } k_2 > 0) \qquad (5.13.32)$$

De aici rezultă că funcţiile de undă ce caracterizează stările energetice, care sunt determinate de suprafaţa care delimitează cristalul, scad exponenţial atât spre interiorul cristalului cât şi spre exteriorul lui. Prin urmare, aceste stări sunt localizate la suprafaţa cristalului într-un strat de grosime de ordinul lui k_2^{-1} şi din aceste motive se numesc *stări de suprafaţă*, iar nivelele energetice corespunzătoare se numesc *nivele energetice de suprafaţă* sau *nivele Tamm*. Poziţia acestor nivele în banda energetică interzisă depinde de forma potenţialului periodic $U(x)$ din interiorul cristalului, care determină în ultimă instanţă raportul $|\varphi'_k(0)/\varphi_k(0)|$ din expresia energiei (5.13.30).

Aceste stări de suprafaţă se mai numesc şi *stări de suprafaţă naturale* deoarece sunt cauzate numai de întreruperea periodicităţii cristalului, adică numai de prezenţa unei suprafeţe ideale a cristalului. Concentraţia acestor stări de suprafaţă este de ordinul a $10^{15} - 10^{16}$ *stări/cm*^{2}.

În afară de nivelele naturale de suprafaţă, stratul superficial al cristalului mai poate conţine şi alte stări de suprafaţă (nenaturale), care pot fi cauzate de defectele structurale din planul cristalin care limitează cristalul sau de defectele produse de atomii străini adsorbiţi la suprafaţă. Pentru un anumit cristal concentraţia nivelelor naturale de suprafaţă este

constantă în timp ce concentraţia nivelelor de suprafaţă nenaturale este variabilă şi depinde de tratamentul la care a fost supus cristalul. Între stările electronice de suprafaţă şi cele de volum pot exista interacţiuni destul de puternice. Aceste interacţiuni au drept consecinţă o influenţa puternică a fenomenelor de suprafaţă asupra fenomenelor de volum. Rolul fenomenelor de suprafaţă se manifestă deosebit de pregnant, mai ales în cazul dispozitivelor cu semiconductori, când au loc fenomene de injecţie iar dimensiunile geometrice ale dispozitivelor sunt relativ reduse.

5.14. CLASIFICAREA CORPURILOR SOLIDE ÎN METALE, SEMICONDUCTORI ŞI DIELECTRICI

În continuare vom urmări modul în care se reflectă structura de benzi energetice asupra proprietăţilor fizice ale corpului solid şi anume asupra acelor proprietăţi care sunt specifice pentru metale, semiconductori şi dielectrici.

Aşa cum s-a arătat în paragrafele anterioare, în cadrul modelului legăturilor tari, de exemplu, nivelele energetice ale electronilor din atomul izolat, în urma formării fazei solide, se desfac în benzi energetice a căror lărgime este proporţională cu interacţiunea de schimb. Cum aceste benzi energetice permise provin de la nivelele *s*, *p*, *d*, *f*, etc. atunci, dacă nu sunt degenerate (adică nu se suprapun), ele pot fi numite benzi energetice *s*, *p*, *d*, etc. Dacă în aceste condiţii nivelul energetic de la care a provenit banda era complet ocupat atunci şi banda energetică corespunzătoare va fi complet ocupată. Deoarece, conform principiului lui Pauli, pe fiecare nivel energetic se pot afla cel mult doi electroni rezultă că fiecare bandă energetică (nedegenerată) va conţine $2N$ stări (N este numărul atomilor care formează cristalul) pe care se pot afla cel mult $2N$ electroni. Dacă gradul de degenerare al nivelului de la care provine banda energetică este g atunci şi banda energetică permisă va avea gradul de degenerare tot g iar banda nu poate conţine mai mult de $2gN$ electroni.

Din cele arătate mai sus rezultă că dacă banda energetică este ocupată complet cu electroni atunci tranziţiile electronilor (în cadrul aceleiaşi benzi) sub acţiunea oscilaţiilor termice ale reţelei sau sub acţiunea câmpurilor electrice din exterior, dintr-o stare în alta, nu se pot realiza, deoarece conform principiului lui Pauli toate stările sunt ocupate. Dacă o astfel de bandă energetică este separată de următoarea bandă energetică permisă, care este complet goală, printr-un interval energetic

interzis suficient de mare (câţiva *eV*), atunci cristalul corespunzător nu va conduce curent electric. Un astfel de cristal va fi un *dielectric*.

În cazul în care lărgimea benzii energetice interzise, care separă o bandă complet ocupată cu electroni de una liberă, nu este prea mare în comparaţie cu energia medie termică a purtătorilor de sarcină, atunci sunt posibile tranziţii ale electronilor din banda energetică complet ocupată în banda energetică liberă. Astfel se poate realiza fenomenul de conducţie electrică atât pe seama electronilor care au trecut în banda energetică liberă cât şi pe seama golurilor din banda de unde au plecat electronii deoarece acum este numai parţial ocupată. Cristalul în care se poate realiza o astfel de situaţie se numeşte *semiconductor*. În starea neexcitată semiconductorul nu conduce curent electric deoarece tote nivelele energetice din banda de valenţă sunt ocupate cu electroni iar fenomenul de conducţie poate să apară numai după ce i se comunică suficientă energie unui electron pentru a trece în banda energetică liberă. De aici rezultă că atât semiconductorii cât şi dielectricii fac parte din aceeaşi grupă de materiale care nu conduc curent electric în starea neexcitată şi că între cele două tipuri de materiale nu există deosebiri principale.

Clasificarea în semiconductori şi dielectrici se face în funcţie de mărimea benzii energetice interzise E_g. Dacă lărgimea benzii energetice interzise $E_g \leq 2 - 3eV$, atunci substanţele corespunzătoaare intră în grupa semiconductorilor. Sunt situaţii în care şi dielectricii cu $E_g > 3eV$ pot deveni semiconductori dacă printr-un procedeu oarecare (de exemplu, introducerea unor impurităţi) se micşorează energia de activare a purtătorilor de sarcină într-o bandă energetică liberă.

Se pot realiza şi situaţii în care banda energetică este parţial ocupată chiar în absenţa excitării purtătorilor de sarcină (fig.5.21a). În acest caz sub acţiunea câmpului electric electronii sunt accelerаţi şi pot trece pe nivelele energetice superioare din limitele aceleiaşi benzi energetice permise. Aceasta este situaţia tipică pentru *metale*. O conducţie metalică se poate realiza şi în cazul când o bandă energetică complet ocupată cu electroni se suprapune peste o bandă liberă (fig.5.21c). Astfel, pentru semiconductori este carcteristică existenţa unei benzi energetice complet ocupate cu electroni care este separată de banda energetică liberă printr-un interval energetic nu prea mare, când $E_g \leq 2 - 3eV$, (fig.5.21b). Banda energetică complet ocupată se numeşte *bandă de valenţă*, iar banda energetică complet liberă se numeşte *bandă de conducţie*. Intervalul energetic interzis care separă aceste două benzi se numeşte *bandă energetică interzisă*.

Ştiind că numărul de stări din prima zonă Brillouin este egal cu 2N se poate calcula numărul electronilor care revine fiecărei celule elementare şi, în funcţie de acest număr corpurile solide se pot clasifica în metale, semiconductori şi dielectrici.

Corpurile solide în care fiecărei celule elementare îi revine câte un electron fac parte din grupa metalelor. Această situaţie se realizează când pe orbita periferică a atomului se află un singur electron şi deci banda de valenţă care provine de la acest nivel va fi ocupată numai pe jumătate (fig.5.21a). Din grupa acestor substanţe fac parte elementele din grupa I-a a sistemului periodic (Ni, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au).

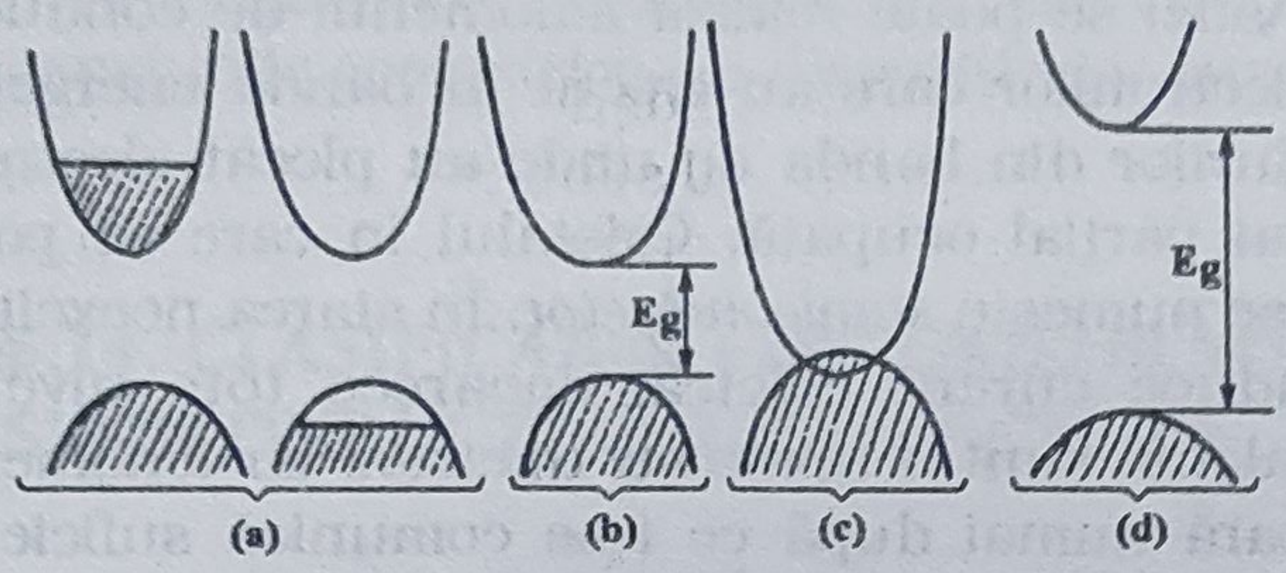


Fig.5.21. Reprezentarea schematică a benzilor energetice pentru metale (a), semiconductori (b), semimetale (c), şi dielectrici (c).

Proprietăţile specifice metalelor în cazul elementelor din grupa a II-a se pot explica prin suprapunerea parţială sau totală a benzilor energetice vecine şi formarea unor benzi hibride în care numărul stărilor posibile este mai mare decât numărul electronilor. Tot o conducţie metalică se poate observa şi în acele cristale în care unei celule elementare îi revine un număr impar de electroni de valenţă. De exemplu în cazul Al, Te, In, Ga, avem trei electroni de valenţă pentru fiecare celulă elementară iar banda de valenţă va fi ocupată numai pe jumătate.

Există însă şi o serie de cazuri în care elementele cu un număr impar de electroni de valenţă pot cristaliza în structuri cristaline cu doi sau mai mulţi atomi pe celula elementară (de exemplu, As, Sb, Bi) şi atunci se poate realiza o situaţie similară cu cea pentru conducţia electrică a semiconductorilor. Aceste substanţe se numesc *semimetale*. Structura benzilor energetice pentru semimetale se poate analiza la fel ca în cazul semiconductorilor cu deosebirea că în acest caz minimul benzii de conducţie este ceva mai coborât decât maximul benzii de valenţă (fig.5.21c), adică benzile energetice permise se suprapun şi noţiunea de bandă energetică interzisă îşi pierde semnificaţia, la fel ca în cazul metalelor. Astfel, un anumit număr de stări din banda de conducţie este ocupat cu electroni iar un număr corespunzător de stări din banda de valenţă va fi liber. De aici rezultă ca datorită suprapunerii benzilor şi ocupării parţiale a nivelelor energetice proprietăţile fizice ale semimetalelor sunt asemănătoare cu cele ale metalelor dar, datorită faptului că această

suprapunere este mică, la actul conducţiei electrice va participa un număr redus de purtători de sarcină. De exemplu, în cazul Bi, numărul purtătorilor de sarcina liberi care revine unui atom este de ordinul lui 10^{-5}. Remarcăm, de asemenea, că proprietăţile semimetalelor sunt determinate de stările din vecinătatea suprafeţei Fermi şi că nivelul Fermi în aceste substanţe este situat foarte aproape de marginile benzilor de valenţă şi de conducţie.

Dacă într-un cristal numărul electronilor de valenţă care revine unei celule elementare este par sau dacă numărul stărilor este egal cu numărul electronilor atunci acest cristal nu conduce curent electric şi, în funcţie de lărgimea benzii energetice interzise, poate fi dielectric sau semiconductor. Un exemplu tipic în acest sens îl găsim în cazul elementelor din grupa a IV-a a sistemului periodic când diamantul este dielectric iar germaniul şi siliciul sunt semiconductori.

Din cele arătate mai sus rezultă că dacă numărul stărilor din ultima bandă energetică este mai mare decât numărul electronilor atunci cristalul corespunzător este un bun conductor de electricitate sau un metal. O astfel de situaţie se poate realiza atât în cazul când o bandă energetică este parţial ocupată cu electroni (cazul metalelor) cât şi în cazul când o bandă energetică liberă se suprapune peste o bandă complet ocupată (cazul semimetalelor). Dacă numărul stărilor (caracterizate prin cele patru numere cuantice) este egal cu numărul electronilor de valenţă atunci cristalul corespunzător poate fi (în funcţie de mărimea lărgimii benzii energetice interzise) dielectric sau semiconductor.

5.15. STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE PENTRU CÂTEVA MATERIALE SEMICONDUCROARE.

În paragrafele anterioare noi am analizat o serie de metode generale pentru calcularea spectrului energetic al electronilor în corpul solid prin intermediul cărora s-a demonstrat atât existenţa benzilor energetice cât şi stabilirea unor caracteristici generale ale acestora. Atunci când se pune problema calculării structurii benzilor energetice pentru un cristal concret, dificultăţile care apar sunt deosebit de mari şi încep odată cu găsirea unei expresii analitice adecvate pentru potenţialul selfconsistent din ecuaţia lui Schrodinger (5.6.1). În plus, unii parametri care sunt necesari pentru evaluarea spectrului energetic al electronilor din corpul solid pot fi determinaţi numai pe cale experimentală. De exemplu, lărgimea

benzii energetice interzise nu se poate determina decât prin măsurători experimentale. Actualmente sunt cunoscute mai multe metode de calcul a structurii benzilor energetice:

- metoda undelor plane;
- metoda undelor plane ortogonale (Hering);
- metoda undelor plane asociate (Slater);
- metoda pseudopotenţialului (Phillips,Kleinman);
- metoda variaţională (Kohn-Korinng-Rostoker);
- metoda $<< \vec{k} \cdot \vec{p} >>$ (Keyne).

Oricare ar fi metoda de calcul utilizată dificultăţile de ordin matematic care apar sunt mari şi nu se poate găsi o expresie analitică precisă, pentru legea de dispersie , în nici o situaţie concretă. De exemplu, când se aplică metoda undelor plane ortogonale în cazul Ge sau Si, pentru determinarea energiei într-un anumit punct din prima zonă Brillouin se obţine o ecuaţie polinomială cu gradul egal cu 146. În continuare, dacă se ţine cont de metodele elaborate în cadrul teoriei grupurilor care au la bază elementele de simetrie ale cristalului, atunci ecuaţia pentru determinarea lui $E(\vec{k})$ se reduce la o ecuaţie de gradul 16.

Datele care sunt cunoscute în momentul de faţă cu privire la structura benzilor energetice pentru diferite cristale sunt obţinute atât prin metode teoretice cât şi experimentale. În continuare vom analiza structura benzilor energetice pentru câteva materiale semiconductoare care sunt larg utilizate pentru proiectarea şi realizarea a numeroase dispozitive electronice şi optoelectronice.

5.15.1. STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE LA SILICIU.

Aşa cum s-a arătat în capitolul I diamantul, siliciul şi germaniul au acelaşi tip de reţea cristalină (CFC) şi deci, prima zonă Brillouin va avea forma unui octaedru regulat cu vârfurile tăiate. În figura 5.22 este prezentată prima zonă Brillouin pentru acest tip de structură şi sunt prezentate principalele puncte de simetrie: $\Gamma(0,0,0)$ -centrul zonei; $X\left(0,\frac{2\pi}{a},0\right)$-centrul feţei pătrate pe direcţia [010]; $L\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right)$ - centrul feţei hexagonale, pe direcţia [111]; $K\left(\frac{3\pi}{2a},\frac{3\pi}{2a},0\right)$ - mijlocul muchiei

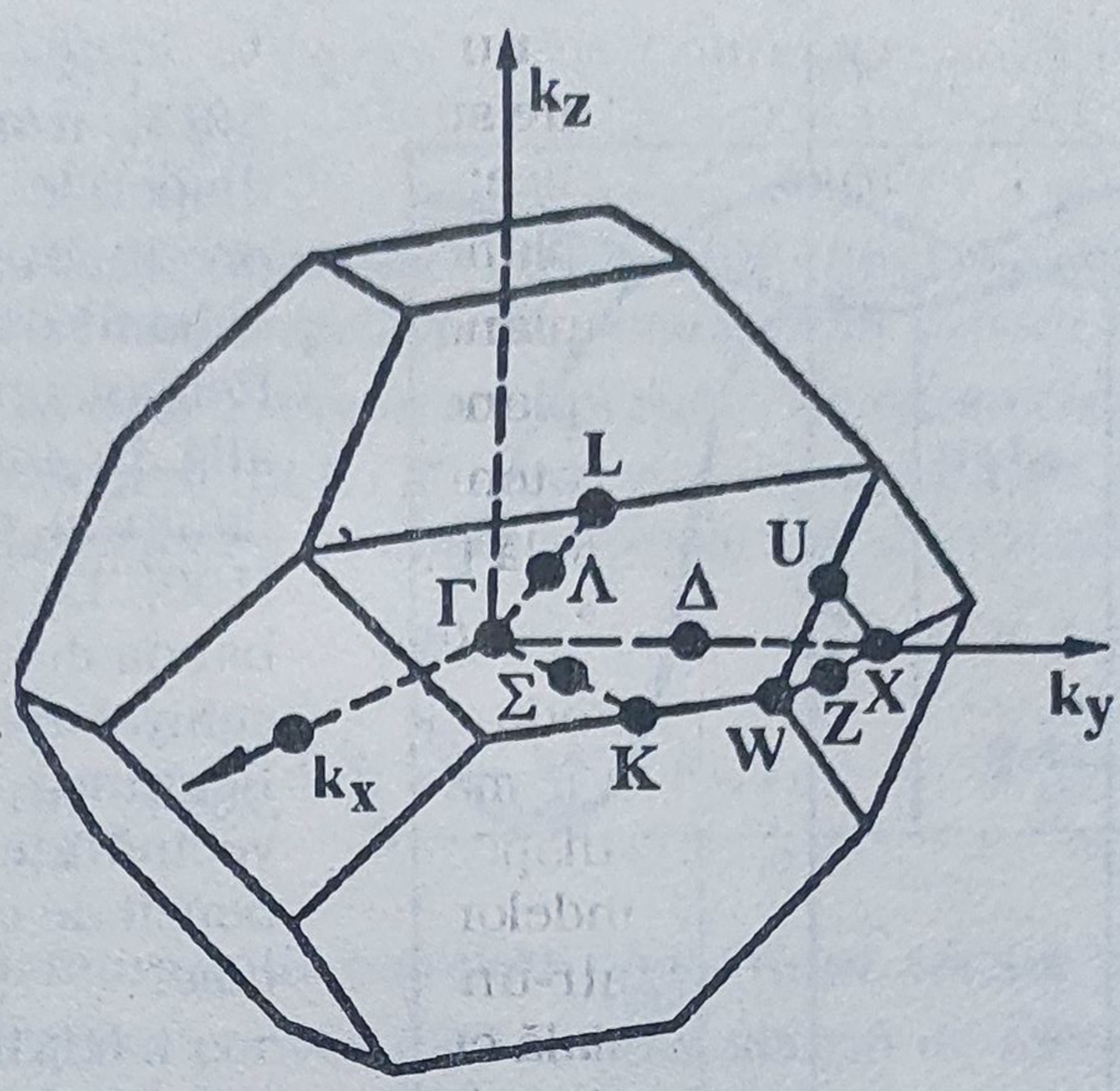


Fig.5.22. Punctele de simetrie şi axele de simetrie din prima zonă Brillouin a unei reţele cubice cu feţe centrate.

hexagonale, situat pe direcţia [110]; $W\left(\frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, 0\right)$ - colţul zonei Brillouin pe direcţia [120], iar punctele Σ, Λ, Δ şi Z sunt mijloacele segmentelor $\overline{\Gamma K}$, $\overline{\Gamma L}$, $\overline{\Gamma X}$ şi respectiv, $\overline{WX}$. Aici a este constanta reţelei cristaline, adică muchia cubului care formează celula elementară a unei reţele cubice cu feţe centrate şi nu mărimea vectorului primitiv. Datorită faptului că Si şi Ge au acelaşi tip de reţea cristalină şi deci, aceleaşi elemente de simetrie, rezultă că şi în structura benzilor energetice vom găsi multe elemente de asemănare.

Aşa cum se poate observa din structura electronică a atomului de siliciu, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, primele două straturi electronice sunt complet ocupate cu electroni în timp ce al treilea este ocupat parţial cu electroni. Cum spinii celor doi electroni p ($3p^2$) sunt paraleli rezultă că starea fundamentală este o stare tripletă. Pentru a stabili aproximaţia de ordin zero a funcţiilor de undă Bloch în cadrul metodei legăturilor tari, se consideră funcţiile de undă care corespund nivelului p triplu degenerat (este neglijată degenerarea de spin). Datorită interacţiunilor dintre atomii care formează cristalul, degenerarea nivelelor energetice se va ridica, iar legea de dispersie va fi reprezentată prin trei benzi energetice care se pot suprapune parţial.

Astfel, atât banda de conducţie cât şi banda de valenţă vor fi formate prin suprapunerea a câte trei benzi energetice diferite cărora le corespund câte trei ramuri ale legii de dispersie .

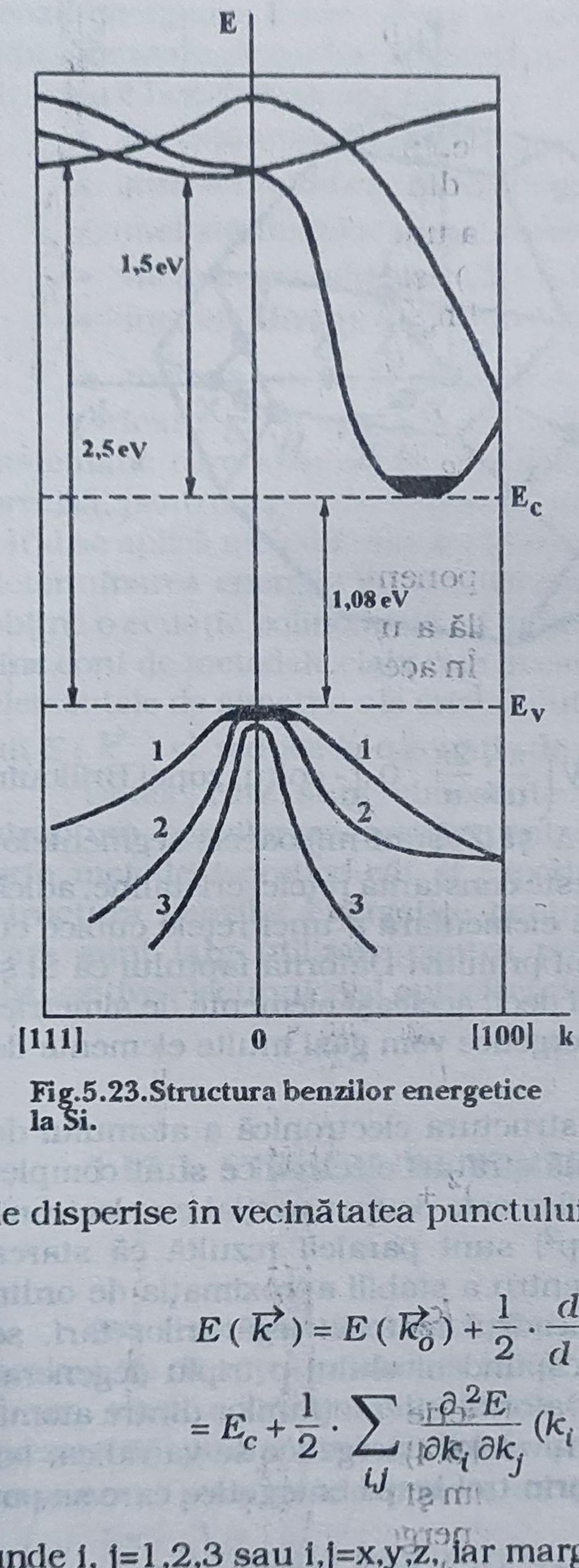


Fig.5.23.Structura benzilor energetice la Si.

Aşa cum rezultă din figura 5.23, una din ramurile legii de dispersie din banda de conducţie prezintă un minim absolut mult mai coborât decât celelalte două ramuri. Remarcăm faptul că acest minim se află în interiorul primei zone Brillouin şi că este situat pe direcţia [100]. De aici rezultă că în cazul Si banda de conducţie are şase minime echivalente în prima zonă Brillouin. Regiunea de dimensiuni mici din vecinătatea minimului absolut al benzii de conducţie se mai numeşte *vale*.

Distanţa energetică de la maximul absolut E_v al benzii de valenţă până la minimul absolut, E_c, al benzii de conducţie, poartă denumirea de *bandă energetică interzisă* şi se notează, de regulă, cu E_g . În cazul Si măsurătorile experimentale dau pentru banda energetică interzisă valoarea $E_g = E_c - E_v = 1,08eV$. În continuare să notăm cu $\vec{k}_o$ punctul de minim absolut al benzii de conducţie şi, descompunând în serie Taylor legea de disperise în vecinătatea punctului $\vec{k}_o$, putem scrie

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_o) + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2E}{d\vec{k}^2}(\vec{k} - \vec{k}_o)^2 + \ldots = \tag{5.15.1}$$
$$= E_c + \frac{1}{2} \cdot \sum_{ij} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}(k_i - k_{io})(k_j - k_{jo}) + \ldots$$

unde i, j=1,2,3 sau i,j=x,y,z, iar marginea inferioară a benzii de conducţie $E(\vec{k}_o) = E_c$.. În scrierea relaţiei (5.15.1) s-a ţinut cont de condiţia de minim,

$$\left(\frac{dE}{d\vec{k}}\right)_{\vec{k}=\vec{k}_o} = 0$$

Aşa cum rezultă din măsurătorile experimentale, în situaţiile practice, este suficient să descriem suprafaţa izoenergetică din vecinătatea punctului $\vec{k}_o$ printr-o curbă de ordinul al doilea. Precizia unei astfel de aproximaţii este cu atât mai bună cu cât valoarea lui $E(\vec{k})$ este mai apropiată de E_c. În aceste condiţii se pot neglija termenii de ordin superior din dezvoltarea în serie (5.15.1) şi deci,

$$E(\vec{k}) = E_c + \frac{1}{2}\cdot\sum_{i,j}\frac{\partial^2 E}{\partial k_i\,\partial k_j}(k_i - k_{io})(k_j - k_{jo}) \ . \qquad (5.15.2)$$

Mărimile $\left(\partial^2 E/\partial k_i\,\partial k_j\right)$ reprezintă componentele unui tensor de rengul al doilea care, prin alegerea convenabilă a unui sistem de axe de coordonate, poate fi scris sub formă diagonală. În acest sistem de axe, dacă ţinem cont de faptul că,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k_i\,\partial k_j} = 0 \ , \ unde \ \ i \neq j \ ,$$

putem scrie suprafaţa izoenergetică sub forma,

$$E(\vec{k}) = E_c + \frac{1}{2}\cdot\sum_{i=1}^{i=3}\frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2}(k_i - k_{io})^2 \ , \qquad (5.15.3)$$

sau,

$$E(\vec{k}) - E_c = \frac{1}{2}\cdot\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}(k_x - k_{io})^2 +$$

$$+\frac{1}{2}\cdot\frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2}(k_y - k_{yo})^2 + \frac{1}{2}\cdot\frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2}(k_z - k_{zo})^2 = const \ . \qquad (5.15.4)$$

Ţinând cont de faptul că dezvoltarea în serie se face în vecinătatea unui punct de extrem, cele trei derivate din (5.15.4) vor avea acelaşi semn (vor fi toate pozitive în cazul unui punct de minim şi negative în cazul unui punct de maxim). Prin urmare, suprafaţa izoenergetică (5.15.4) va fi un elipsoid. Acest lucru se poate vedea mai uşor dacă scriem (5.15.4) sub forma,

$$\frac{(k_x - k_{xo})^2}{\left[\frac{1}{\hbar}\cdot\sqrt{2m_1(E-E_c)}\right]^2} + \frac{(k_y - k_{yo})^2}{\left[\frac{1}{\hbar}\cdot\sqrt{2m_2(E-E_c)}\right]^2} + \frac{(k_z - k_{zo})^2}{\left[\frac{1}{\hbar}\cdot\sqrt{2m_3(E-E_c)}\right]^2} = 1 , \qquad (5.15.5)$$

unde, $m_i = \hbar^2 \cdot \left(\partial^2 E/\partial k_i^2\right)^{-1}$ sunt *componentele tensorului diagonal al masei efective*, iar i=1,2,3 sau i=x,y,z.

Aşa cum rezultă din măsurătorile experimentale suprafeţele izoenergetice din vecinătatea minimului absolut al benzii de conducţie sunt nişte elipsoizi de rotaţie care au axa mare orientată pe direcţia [100], adică

$$m_1 = m_2 \neq m_3 . \qquad (5.15.6)$$

Astfel, relaţia dintre energia $E(\vec{k})$ şi vectorul de undă $\vec{k}$ se poate scrie sub forma,

$$E(\vec{k}) = E_c + \frac{\hbar^2(k_x - k_{xo})^2 + \hbar^2(k_y - k_{yo})^2}{2m_1} + \frac{\hbar^2(k_z - k_{zo})^2}{2m_3} . \qquad (5.15.7)$$

Masa efectivă a purtătorilor de sarcină, care se observă pe direcţia axei mari a elipsoidului se numeşte *masă efectivă longitudinală, adică*

$m_3 = m_l^*$.

Dacă se măsoară masa efectivă pe directiile axelor mici ale elipsoidului atunci se obţine *masa efectivă transversală*, adică,

$m_1 = m_2 = m_t^*$.

Rezultatele experimentale obţinute din studiul rezonanţei ciclotronice în Si dau pentru masele efective transversale şi longitudinale ale electronilor valorile $m_t^* = 0{,}19\, m_o$ şi respectiv, $m_l^* = 0{,}98\, m_o$, unde m_o este masa electronului liber. Din relaţia (5.15.7) rezultă că raportul $(m_3/m_1) = (m_l^*/m_t^*)$ caracterizează anizotropia suprafeţelor izoenergetice. Raportul de anizotropie în cazul Si este $(m_l^*/m_t^*) = 5{,}16$. În figura 5.24 sunt ilustrate poziţiile şi forma celor şase elipsoizi de rotaţie

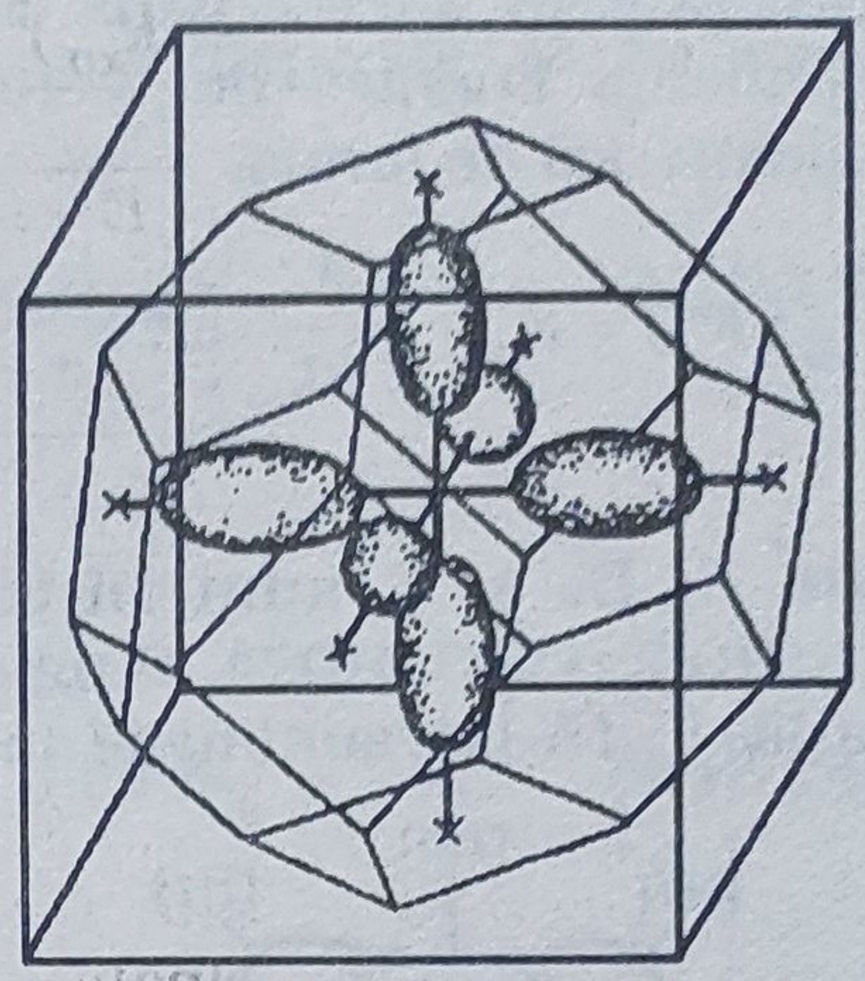


Fig.5.24. Forma şi poziţiile suprafeţelor izoenergetice din banda de conducţie a Si.

care reprezintă suprafeţele izoenergetice ale electronilor din banda de conducţie a Si.

Pentru evaluarea masei efective a electronilor din banda de conducţie uneori este util ca în loc de masa efectivă anizotropă din cele şase minime echivalente din banda de conducţie să se introducă o masă efectivă izotropă m^*_{dn}, care se numeşte *masă efectivă a densităţii de stări* şi care este definită prin relaţia,

$$m^*_{dn} = \left(M m_1 m_2 m_3\right)^{1/3} , \qquad (5.15.8)$$

unde M reprezintă numărul minimelor echivalente din prima zonă Brillouin iar m_1, m_2 şi m_3 sunt componentele diagonale ale tensorului masei efective. În cazul Si avem,

$$m^*_{dn} = \left(6 m_t^{*2} m_l^*\right)^{1/3} = 1{,}08\, m_o . \qquad (5.15.9)$$

Utilizarea noţiunii de masă efectivă a densităţii de stări înseamnă, în esenţă, înlocuirea suprafeţelor izoenergetice elipsoidale cu nişte suprafeţe izoenergetice care au o formă sferică.

Maximul absolut al benzii de valenţă se află în centrul zonei Brillouin $\Gamma\,(0, 0, 0)$, căruia îi corespund stările cu vectorul de undă $\vec{k} = 0$. Aşa cum se poate observa din figura5.23, două din subbenzile care formează banda de valenţă sunt degenerate în centrul zonei Brillouin iar cea de a treia subbandă, datorită interacţiunii spin-orbită este deplasată în jos cu energia $\Delta E_{so} = 0{,}035\, eV$. Cele două ramuri ale benzii de valenţă, care sunt

degenerate în $\vec{k}=0$, până la o aproximaţie de ordinul al doilea în dependenţa energiei de vectorul de undă, sunt descrise de o relaţie semiempirică de forma,

$$E_{1,2}(\vec{k}) = E_v - \frac{\hbar^2}{2m_o}\cdot\left[A\vec{k}^2 \pm \sqrt{B^2\vec{k}^2 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)}\ \right]. \qquad (5.15.10)$$

unde A, B, şi C sunt nişte constante adimensionale (A=4.1± 0,2; B=1,6±0,2; C= 3.3±0,5). Suprafeţele izoenergetice, care sunt descrise de relaţiile (5.15.10), sunt nişte suprafeţe ondulate (sfere deformate). În figura 5.25 este ilustrată forma curbelor care rezultă din intersectarea acestor suprafeţe cu planul (001). Din această figură rezultă că forma suprafeţelor izoenergetice este puternic dependentă de direcţia vectorului de undă din spaţiul vectorilor de undă, iar suprafeţele izoenergetice au o formă mult mai complicată decât elipsoizii de rotaţie. Aceste suprafeţe izoenergetice complicate ale benzii de valenţă pot fi reprezentate şi în acest caz prin nişte suprafeţe mai simple, de formă sferică. Într-adevăr, dacă se alege un sistem de coordonate sferice, atunci relaţia (5.15.10) se poate scrie astfel,

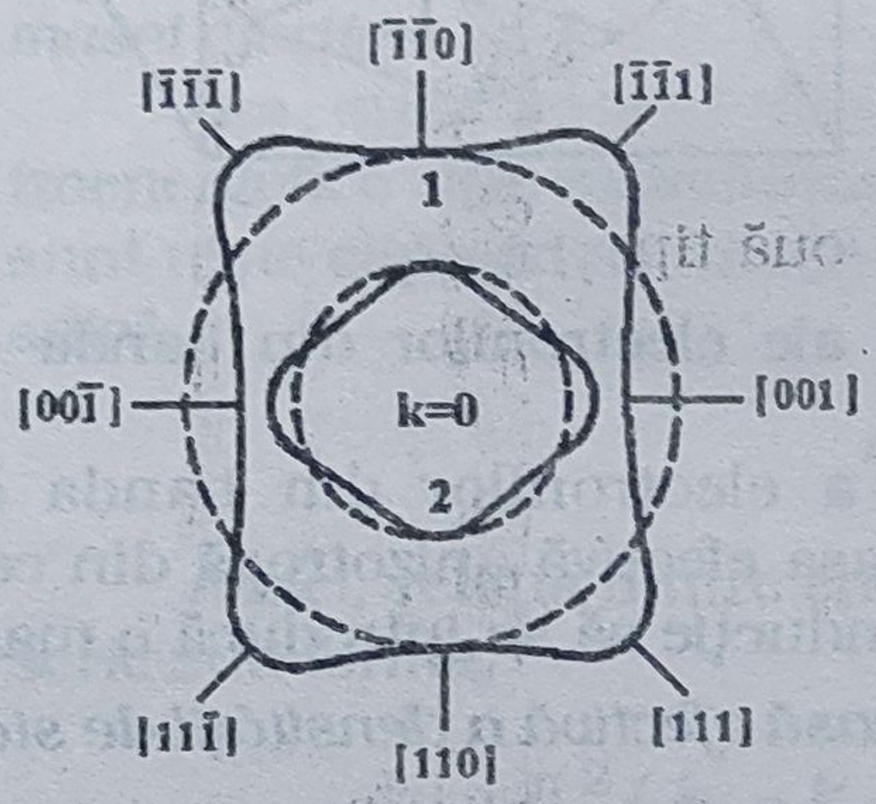


Fig.5.25. Reprezentarea schematică a curbelor care rezultă în urma secţionării suprafeţelor izoenergetice din banda de valenţă a Si cu planul (001).

$$E_{1,2} = E_v - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m_o}\cdot\left[A \pm \sqrt{B^2 + C^2\sin^2\theta\cdot(\sin^2\varphi\cdot\cos^2\varphi\cdot\sin^2\theta + \cos^2\theta}\ \right]. \qquad (5.15.11)$$

Dacă se mediază această expresie în raport cu unghiurile θ şi φ, atunci, se poate scrie,

$$E_{1,2}(\vec{k}) = E_v - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m_o}\cdot\left[A \pm \left(B^2 + \frac{C^2}{5}\right)^{1/2}\right]. \qquad (5.15.12)$$

Această operaţie de mediere este echivalentă cu a înlocui suprafaţa ondulată cu o suprafaţă sferică "mediată". Atât din (5.15.12) cât şi din (5.15.10) se poate observa că în banda de valenţă a Si sunt două tipuri de

goluri, *golurile grele* şi *golurile uşoare*, care corespund celor două ramuri ale legii de dispersie. În cazul simplu, când legea de dispersie este de forma (5.15.12), golurile uşoare au masa efectivă ,

$$m^*_{pu} = \frac{m_o}{A + \left(B^2 + \frac{C^2}{5} \right)^{1/2}} = 0{,}16\, m_o \quad , \qquad (5.15.13)$$

iar golurile grele au masa efectică,

$$m_{pg} = \frac{m_o}{A - \left(B^2 + \frac{C^2}{5} \right)^{1/2}} = 0{,}52\, m_o \quad . \qquad (5.15.14)$$

Astfel, raportul maselor efective pentru cele două tipuri de goluri va fi,

$$\frac{m^*_{pg}}{m^*_{pu}} = 3.3 \quad .$$

Valorile obţinute prin măsurători experimentale pentru masele efective ale celor două tipuri de goluri sunt,

$$m^*_{pu} = 0{,}16\, m_o \; ; \; m^*_{pg} = 0{,}49\, m_o \text{ şi } (m^*_{pg}/m^*_{pu}) = 3{,}1 \quad . \qquad (5.15.15)$$

Pentru a treia ramură de dispersie din banda de valenţă se obţine,

$$E_3(\vec{k}) = E_v - E_{so} - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \cdot A \quad unde \quad E_{so} = 0{,}035\ eV \quad . \qquad (5.15.16)$$

Masa efectivă a acestor goluri este un scalar şi are valoarea,

$$m^*_{p3} = \frac{m_o}{A} = 0{,}2\, m_o \quad , \qquad (5.15.17)$$

adică este cuprinsă între masa efectivă a golurilor uşoare şi a golurilor grele. Remarcăm faptul că până în prezent nu s-a putut determina experimental masa efectivă a acestor goluri deoarece banda energetică a acestor goluri este situată cu 0,035 eV sub benzile energetice care corespund golurilor grele si uşoare.

Subliniem încă odată faptul că distanţa energetică minimă dintre maximul absolut al benzii de valenţă şi minimul absolut al benzii de conducţie joacă un rol esenţial în analizarea unui mare număr de fenomene fizice. Acest interval energetic minim se numeşte *bandă*

energetică interzisă. Dacă maximul absolut al benzii de valenţă nu se află în acelaşi punct din interiorul primei zone Brillouin cu punctul de minim absolut al benzii de conducţie atunci se spune că semiconductorul are *benzi energetice indirecte*. În cazul când cele două extreme se află în acelaşi punct din interiorul zonei Brillouin semiconductorul are *benzi energetice directe*. Din cele arătate mai sus rezultă că *Si are benzi energetice indirecte*.

5.15.2. STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE LA GERMANIU.

În ce priveşte structura benzilor energetice a Ge încă de la început remarcăm faptul că avem multe elemente asemănătoare cu structura benzilor energetice a Si. La fel şi în cazul Ge banda de conducţie este formată tot prin suprapunerea a trei benzi energetice (figura 5.26). Pentru Ge minimul absolut al benzii de conducţie se află pe direcţia [111] din prima zonă Brillouin şi este situat în punctul de pe frontiera zonei Brillouin. De aici rezultă că în cazul Ge există opt minime echivalente în prima zonă Brilloiun. Suprafeţele izoenergetice din vecinătatea acestor minime sunt tot nişte elipsoizi de rotaţie a căror axe de simetrie coincid cu axele cristalografice [111] (figura 5.27), iar legea de dispersie este de forma (5.15.7).

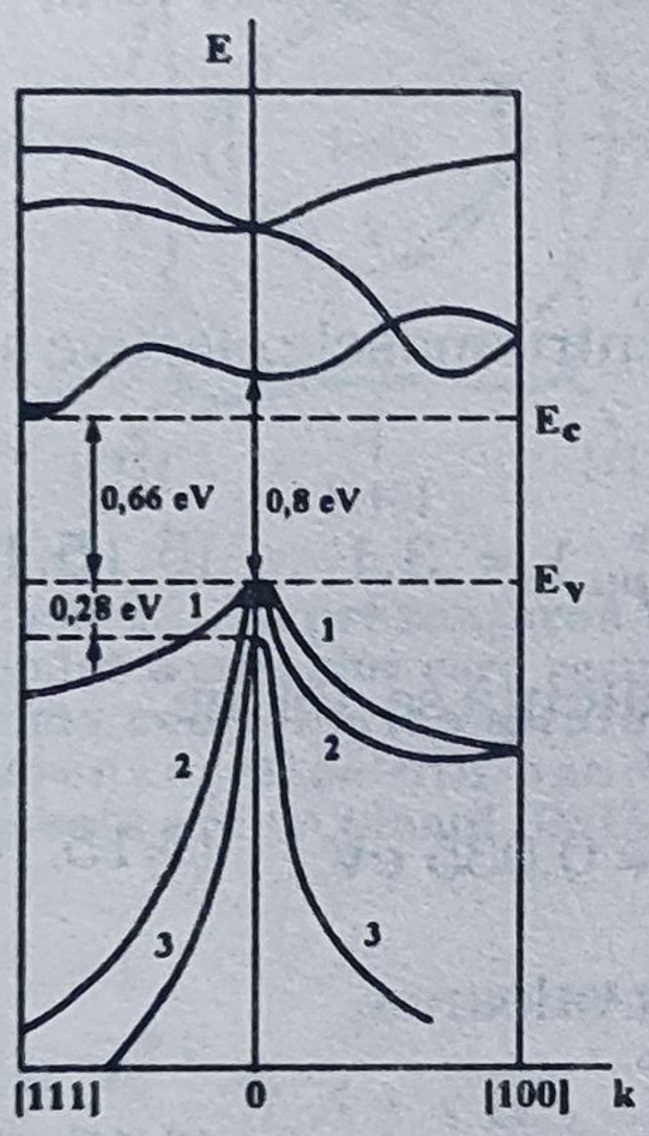


Fig.5.26. Structura benzilor energetice la Ge.

Din măsurătorile de rezonanţă ciclotronică pentru masele efective longitudinală şi respectiv, transversală sau obţinut valorile,

$$m_1 = m_2 = m_t^* = (0{,}082 \pm 0{,}001)\, m_o \;;\; m_3 = m_l^* = (1{,}58 \pm 0{,}04)\, m_o \;. \tag{5.15.18}$$

Aşa cum rezultă din (5.15.5), pătratul raportului dintre semiaxele elipsoizilor este dat de expresia,

$$\frac{m_3}{m_1} = \frac{m_l^*}{m_t^*} = 19{,}3 \ . \qquad (5.15.19)$$

Ţinând cont de faptul că centrul elipsoizilor se află pe frontiera zonei Brillouin rezultă că primei zone îi revin numai patru elipsoizi întregi, adică în acest caz M=4.

Banda de valenţă a Ge are o structură (figura 5.26) similară cu banda de valeţă a Si (figura5.23). Două din subbenzile care formează banda de valenţă sunt degenerate în centrul zonei Brillouin, iar legile de dispersie corespunzătoare sunt tot de forma (5.15.10), unde constantele A, B si C, în acest caz, au valorile,

$$A = 13{,}0 \pm 0{,}2 \ ; \ B = 8{,}9 \pm 0{,}1 \ ; \ C = 10{,}3 \pm 0{,}2 \ . \qquad (5.15.20)$$

Valorile experimentale pentru masele efective ale golurilor grele şi respectiv, uşoare sunt

$$m_{pg}^* = 0{,}34\ m_o \ ; \ m_{pu}^* = 0{,}04\ m_o \ . \qquad (5.15.21)$$

Cea de a treia subbandă este deplasată mai jos fată de maximul absolut al benzii de valentă, la distanţa energetică $E_{so} = 0{,}28\ eV$. Masa efectivă a golurilor care corespund acestei subbenzi nu a fost încă determinată experimental.

În încheierea acestui paragraf remarcăm faptul că dintre elementele grupei a IV-a, în afară de Ge şi Si, mai are proprietăţi semiconductoare şi staniul cenuşiu (modificaţia α a Sn). Particularitatea interesantă a structurii benzilor energetice la α-Sn constă în faptul că minimul absolut al benzii de conducţie coincide cu maximul absolut al benzii de valenţă în centrul zonei Brillouin, adică în $\vec{k} = 0$ lărgimea benzii interzise este egală cu zero. Din aceste motive se consideră că este un semimetal. Masa efectivă a electronilor din banda de conducţie în vecinătatea minimului absolut este $m_n^* = 0{,}02\ m_o$, iar masele efective ale golurilor din vecinătatea maximelor benzii de valenţă (figura 5.28) sunt,

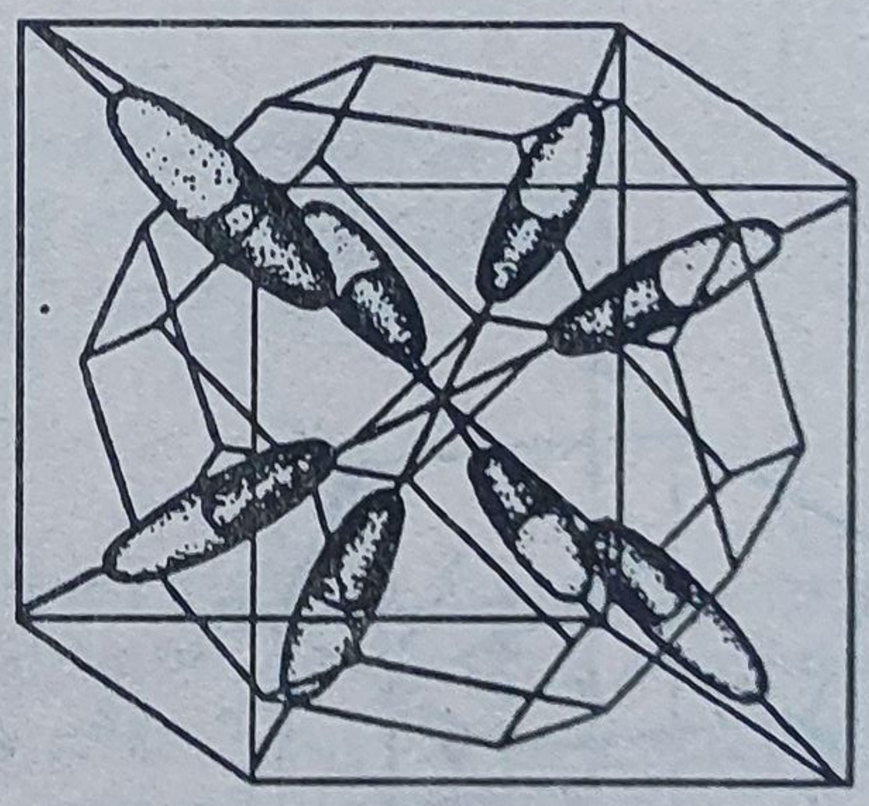


Fig.5.27. Suprafeţele izoenergetice la Ge.

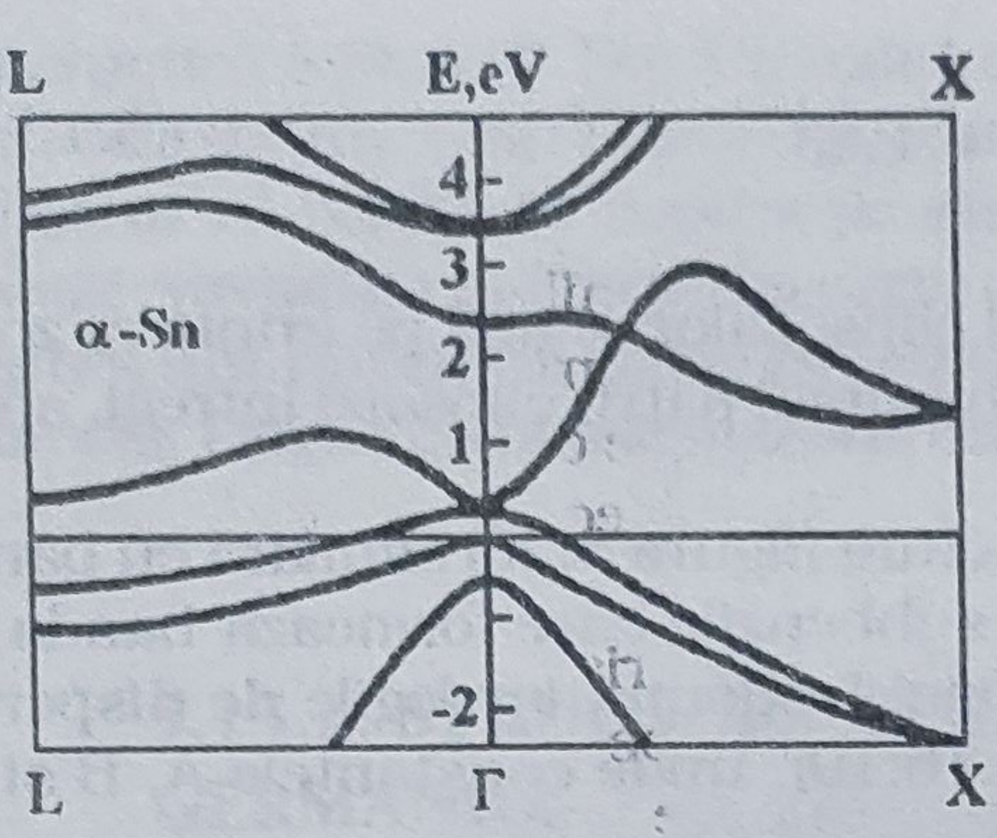


Fig.5.28. Structura benzilor energetice la $\alpha - Sn$

$m^*_{pu} = 0{,}06\, m_o$ şi $m^*_{pg} = 0{,}3 m_o$.

Comparând lărgimile benzilor energetice ale semiconductorilor din grupa a IV-a cu numărul de sarcină (Anexa I) observăm că odată cu creşterea sarcinii nucleului din atomul care formează semiconductorul, scade lărgimea benzii energetice interzise până devine egală cu zero în cazul $\alpha - Sn$.

5.15.3. STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE LA SELENIU ŞI TELUR.

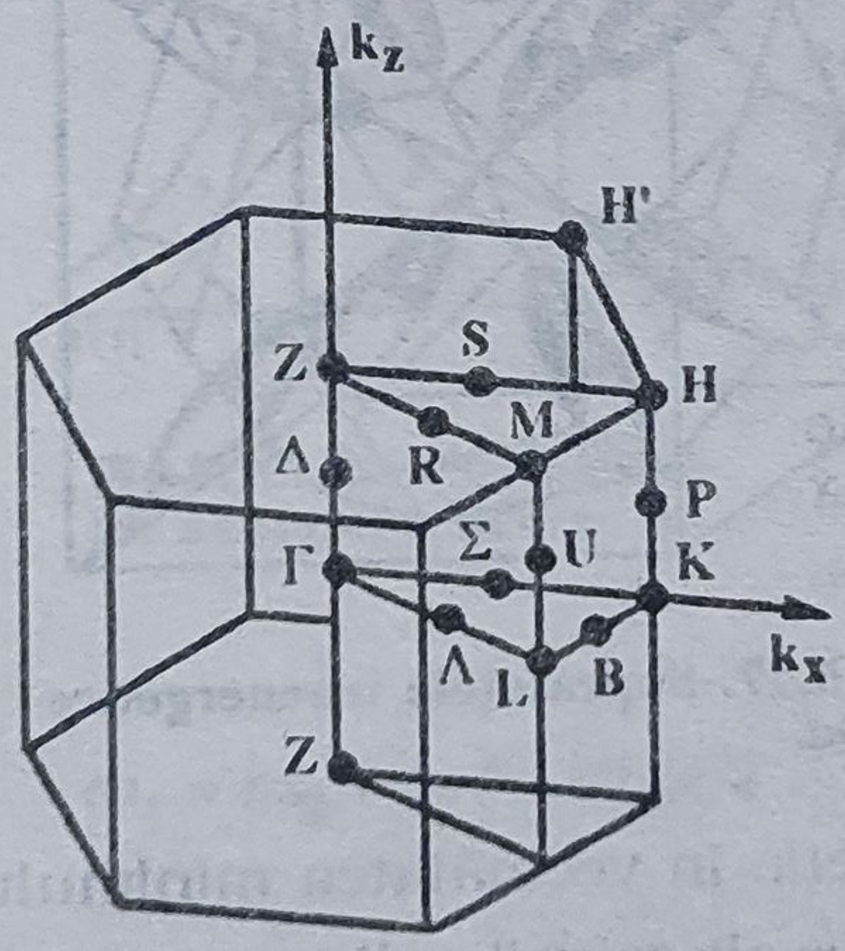


Fig.5.29. Principalele puncte de simetrie din prima zonă Brillouin pentru reţelele hexagonale.

Seleniul şi telurul fac parte din grupa a VI-a şi au, de asemenea, proprietăţi specifice semiconductorilor. Configuraţiile electronilor de valenţă în stările fundamentale ale Se şi Te sunt $4s^2 4p^4$ şi respectiv, $5s^2 5p^4$. Atât Se cât şi Te cristalizează într-o reţea hexagonală puternic anizotropă.

Prima zonă Brillouin pentru Se şi Te are forma unei prisme hexagonale (figura 5.29), iar principalele puncte de simetrie sunt : $\Gamma(0,0,0)$ - centrul zonei Brillouin; $Z(0,0,\frac{\pi}{c})$ - centrul feţei hexagonale ; $K(\frac{\pi}{a},0,0)$ - mijlocul muchiei mari a prismei hexagonale;

$H(\frac{\pi}{a}, 0, \frac{\pi}{c})$ - colţul prismei hexagonale din planul $k_x k_y$. Direcţia $\overline{\Gamma Z}$ corespunde axei hexagonale c.

Forma benzilor energetice la Se şi Te este similară deoarece au o structură cristalină similară. La fel ca în cazul semiconductorilor din grupa a patra, atât benzile de conducţie cât şi benzile de valenţă provin de la nivelele triplu degenerate 4p şi respectiv, 5p şi deci vor fi formate din câte trei subbenzi.

Anizotropia structurii cristaline la aceste materiale semiconductoare determină o dependenţă puternică a structurii benzilor energetice de orientarea cristalografică. În particular, valorile maselor efective pe direcţia axei hexagonale c ($m^*_{||}$) se vor deosebi mult de valorile maselor efective pe direcţia transversală ($m^*_{\perp}$) . S-a stabilit că maximul benzii de valenţă şi minimul absolut al benzii de conducţie se află în acelaşi punct H, situat pe suprafaţa zonei Brillouin. Valorile calculate pentru benzile energetice la Se şi Te sunt $E_g = 1{,}4\ eV$ şi respectiv, $E_g = 0{,}3\ eV$, în timp ce experimental s-au găsit valorile $E_g = 1{,}8 \sim 2\ eV$ pentru Se şi $E_g = 0{,}34\ eV$, pentru Te.

5.15.4. STRUCTURA BENZILOR ENERGETICE A COMPUŞILOR SEMICONDUCTORI CU STRUCTURĂ CRISTALINĂ DE TIP SFALERIT SAU WURTZIT.

Este cunoscut faptul că elementele care se află în grupe simetrice faţă de grupa a patra a sistemului periodic pot forma compuşi semiconductori binari (cu formula chimică $A^X B^Y$, unde X este numărul grupei din care face parte elementul A, Y este numărul grupei din care face perte elementul B , iar X+Y=8) care pot avea o structură de tip sfalerit sau wurtzit în funcţie de condiţiile de sinteză. Structura sfaleritică este asemănătoare cu structura de diamant şi constă din două subreţele cubice cu feţe centrate care se întrepătrund.

Deosebirea dintre acest tip de reţea şi structura de diamant constă doar în faptul că atomii subreţelelor care se întrepătrund sunt diferiţi. De exemplu, aceştia pot fi Zn şi S, ca în cazul blendei de zinc (ZnS) sau In şi Sb ca în cazul InSb. Din aceste motive, structurile cristaline de acest tip

mai sunt numite şi structuri de tipul blendei de zinc. Pe lângă structura cubică a sulfurii de zinc există şi o structură hexagonală, care este similară cu structura hexagonală a carbonului. Acest tip de structură a fost descoperit iniţial în meteoriţi iar apoi a fost sintetizat şi în laborator (1967).

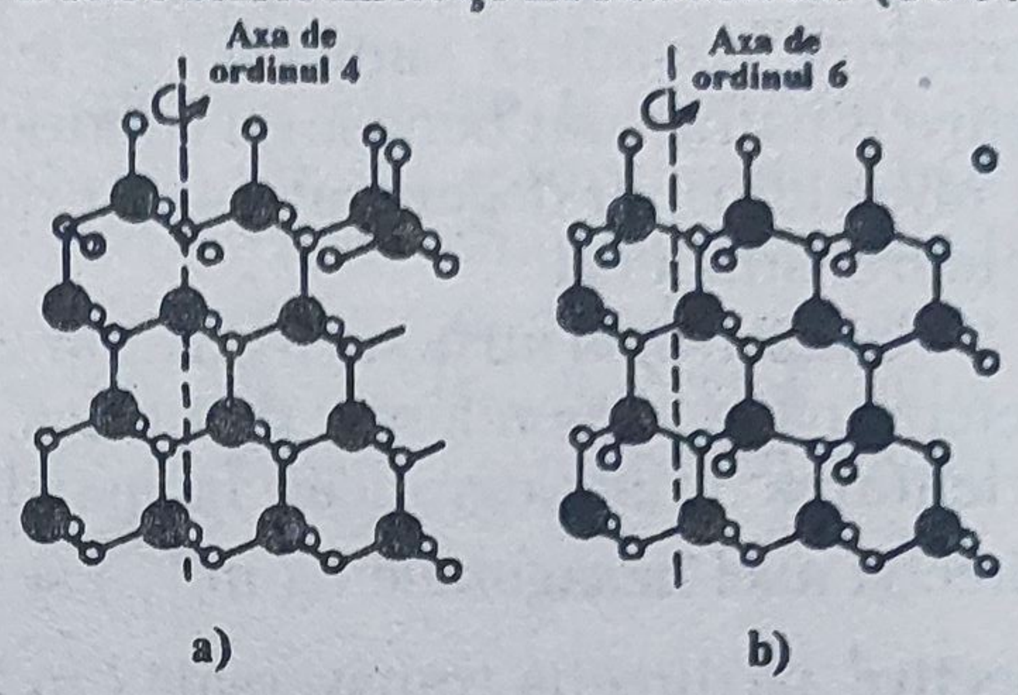


Fig.5.30. Reprezentarea schematică a straturilor cu împachetare tetraedrică în cazul sulfurii de zinc cu strucrură cubică (a) sau cu structură hexagonală (b). Atomii mari sunt de S iar cei mici sunt de Zn.

Diamantul cu structură hexagonală are legături covalente tetraedrice ca şi diamantul cu structură cubică. La o temperatură de 1300 K forma cubică a ZnS se transformă într-o structură hexagonală. Dacă în această structură toţi atomii de Zn şi S ar fi înlocuiţi cu atomi de C atunci s-ar obţine diamantul cu structură hexagonală. În figura 5.30 este ilustrată împachetarea straturilor tetraedrale în cazul ZnS cu structură cubică şi respectiv, hexagonală. În ambele structuri legăturile cu vecinii cei mai apropiaţi sunt tetraedrice. Dacă se ea în consideraţie numai vecinii de ordinul întăi ai unui atom, nu putem spune dacă cristalul este cubic sau hexagonal. Pentru a preciza structura cristalului este necesar să luăm în consideraţie şi vecinii de ordinul al doilea. Lungimea legăturii Zn-S (dintre vecinii de ordinul întăi) este aproximativ aceeaşi la ambele structuri. De obicei sulfura de zinc cu structură hexagonală se numeşte wurtzit. Prin analogie, cristalele care au o structură similară cu structura hexagonală a sulfurii de zinc se spune că au o structură de tip wurtzit. În continuare dăm câteva exemple de cristale cu structură de tip wurtzit:

Cristalul	a, Å	c, Å	Cristalul	a, Å	c, Å
ZnO	3,25	5,12	SiC	3,25	5,21
ZnS	3,81	6,23	Diamant hexagonal	2,52	4,12
ZnSe	3,98	6,53	CdS	4,13	6,75
ZnTe	4,27	6,99	CdSe	4,30	7,02

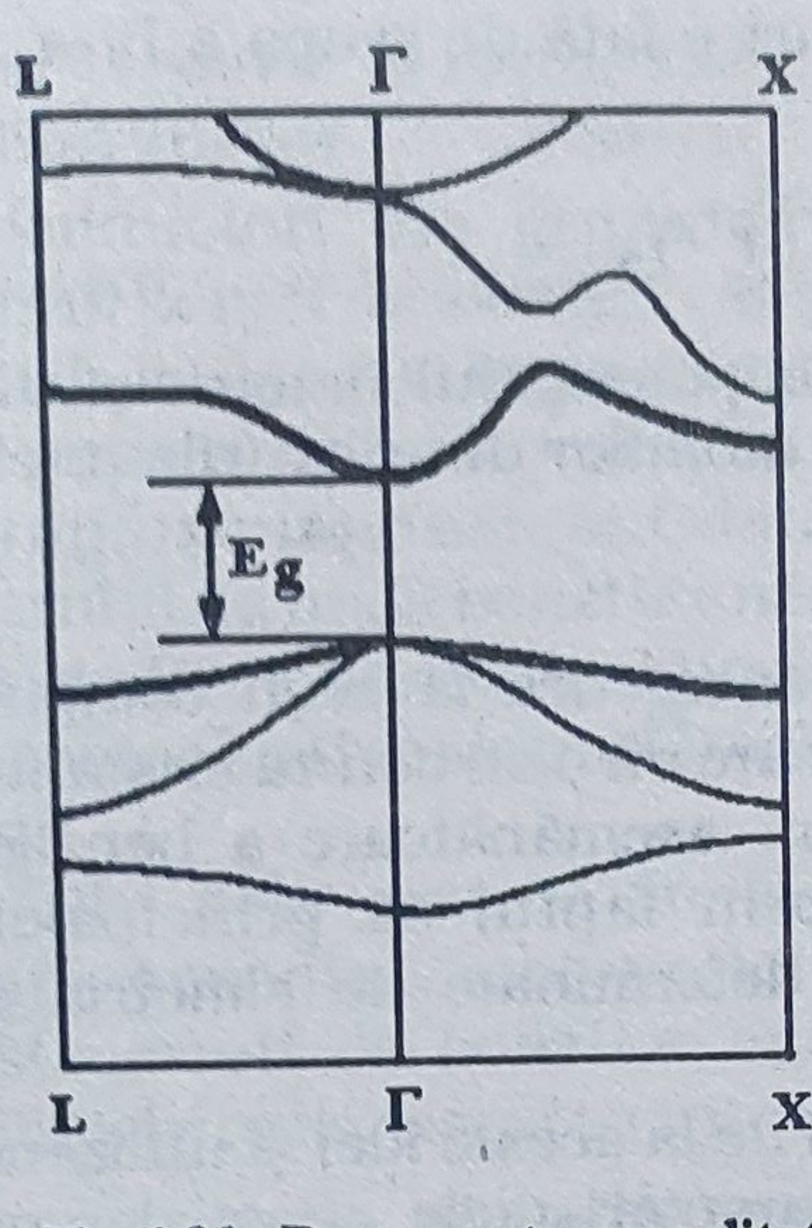


Fig.5.31. Reprezentarea calitativă a structurii benzilor energetice în cazul compusilor semiconductori binari cu structură de tip sfalerit .

Prima zonă Brillouin în cazul cristalelor cu structură de tip sfalerit are aceeşi formă ca si în cazul structurii de diamant, adică este un poliedru cu 14 feţe (figura 5. 22).

Din grupa acestor cristale un loc deosebit îl ocupă semiconductorii din sistemele $A^{II}B^{VI}$ şi $A^{III}B^{V}$, care au proprietăţi semiconductoare interesante şi sunt din ce în ce mai mult utilizaţi în aplicaţiile practice, în special, din domeniul optoelectronicii.

Structura benzilor energetice, atât la compuşii $A^{II}B^{VI}$ cât şi la compuşii $A^{III}B^{V}$, este analizată pornind de la ideea că între structura cristalină a acestor compuşi şi structura cristalină a elementelor din grupa a patra există unele asemănări. Într-adevăr dispunerea spaţială a nodurilor din cele două tipuri de reţele este asemănătoare, deosebirea constă doar în faptul că în cazul structurii de blendă ZnS, atomii A şi B alternează (din aceste motive câmpul periodic al reţelei cristaline la compuşii semiconductori cu structură de tip sfalerit sau wurtzit nu va mai avea un centru de inversie ca în cazul reţelelor de diamant) în timp ce o structură de diamant are în toate nodurile atomi de acelaşi fel. Potenţialul cristalin în cazul structurilor de diamant, este invariant la operaţia de inversie în raport cu mijlocul distanţei dintre doi atomi vecini, adică $U^{IV}(\vec{r}) = U^{IV}(-\vec{r})$. Cum în cazul structurilor cristaline de tipul blendei atomii vecini sunt de natură diferită ele nu vor mai avea un astfel de centru de simetrie iar potenţialul cristalin trebuie să conţină şi o componentă antisimetrică care este considerată ca o perturbare slabă. Pentru a ţine cont de această particularitate în cazul compuşilor semiconductori ($A^{III}B^{V}$ *sau* $A^{II}B^{VI}$) atunci când se scrie expresia pentru câmpul potenţial selfconsistent se presupune că acesta este rezultatul unei superpoziţii dintre câmpul potenţial simetric al semiconductorilor din grupa a IV-a, $U^{IV}(\vec{r})$, şi o funcţie antisimetrică (în cazul nostru $\Delta U(\vec{r})$), care să reflecte modificarea structurii benzilor energetice atunci când se trece de la o structură de diamant la o structură de tip sfalerit sau wurtzit. Astfel, potenţialul cristalin pentru compuşii

semiconductori formaţi din elementele simetrice fată de grupa a IV-a, se poate scrie sub forma,

$$U(\vec{r}) = U^{IV}(\vec{r}) + \Delta U(\vec{r}),$$

unde $\Delta U(\vec{r})$ este contribuţia antisimetrică la potenţialul simetric şi care este determinată numai de natura diferită a atomilor din nodurile reţelei cristaline.

Pentru calcularea structurii benzilor energetice la acşti compuşi semiconductori s-a presupus că substanţele care au o structură cristalină asemănătoare trebuie să aibă şi o structură asemănătoare a benzilor energetice. Această ipoteză se justifică prin faptul că principalele caracteristici ale benzilor energetice sunt determinate de simetria şi structura cristalelor.

Calculele care au fost efectuate pornind de la aceste idei şi utilizând metoda perturbaţiilor au arătat că toate caracteristicile cristalelor cu structură de diamant, care rezultă din proprietăţile de simetrie, se regăsesc şi în cazul cristalelor cu structură de sfalerit sau wurtzit atâta timp cât este neglijată interacţiunea spin-orbită. Absenţa centrului de inversie în cazul compuşilor semiconductori determină deosebiri importante în structura benzior energetice atunci când se ţine cont de interacţiunea spin-orbită. Acest tip de interacţiune nu se poate neglija în special în cazul compuşilor semiconductori formaţi din elementele grele. De exemplu, în cazul InSb, despicarea spin-orbită este de 0,82eV, în timp ce lărgimea benzii energetice interzise este de 3,5 ori mai mică.

În figura 5.31 este reprezentată calitativ structura benzilor energetice în cazul compuşilor semiconductori cu structură de tip sfalerit. O astfel de schemă a benzilor energetice se obţine din analiza principalelor proprietăţi de simetrie, la fel ca în cazul semiconductorilor elementari cu structură de diamant.

O particularitate caracteristică a compuşilor semiconductori din grupele $A^{II}B^{VI}$ şi $A^{III}b^{V}$, spre deosebire de semiconductorii din grupa a IV-a, constă în faptul că atât maximul absolut al benzii de valenţă cât şi minimul absolut al benzii de conducţie se află în centrul zonei Brillouin, adică în $\vec{k} = 0$. Un exemplu ilustrativ în acest sens îl constituie structura benzilor energetice la GaAs, care este reprezentată în figura 5.32. De asemenea suprafeţele izoenergetice din vecinătatea punctelor de extrem sunt aproximativ sferice. În cadrul aceleiaşi grupe de semiconductori binari ($A^{II}B^{VI}$ *sau* $A^{III}B^{V}$) lărgimea benzii energetice interzise , E_g, scade odată cu creşterea numărului de sarcină "mediu" a celor două

nuclee care formează compusul semiconductor. Pentru compuşii semiconductori din grupa $A^{III}B^{V}$, atât în maximul benzii de valenţă cât şi în minimul benzii de conducţie legea de dispersie are un caracter parabolic şi suprafeţele izoenergetice se pot aproxima prin sfere. Odată cu creşterea vectorului de undă benzile energetice devin neparabolice, curbura benzilor semicşorează, iar masele efective ale purtătorilor de sarcină cresc.

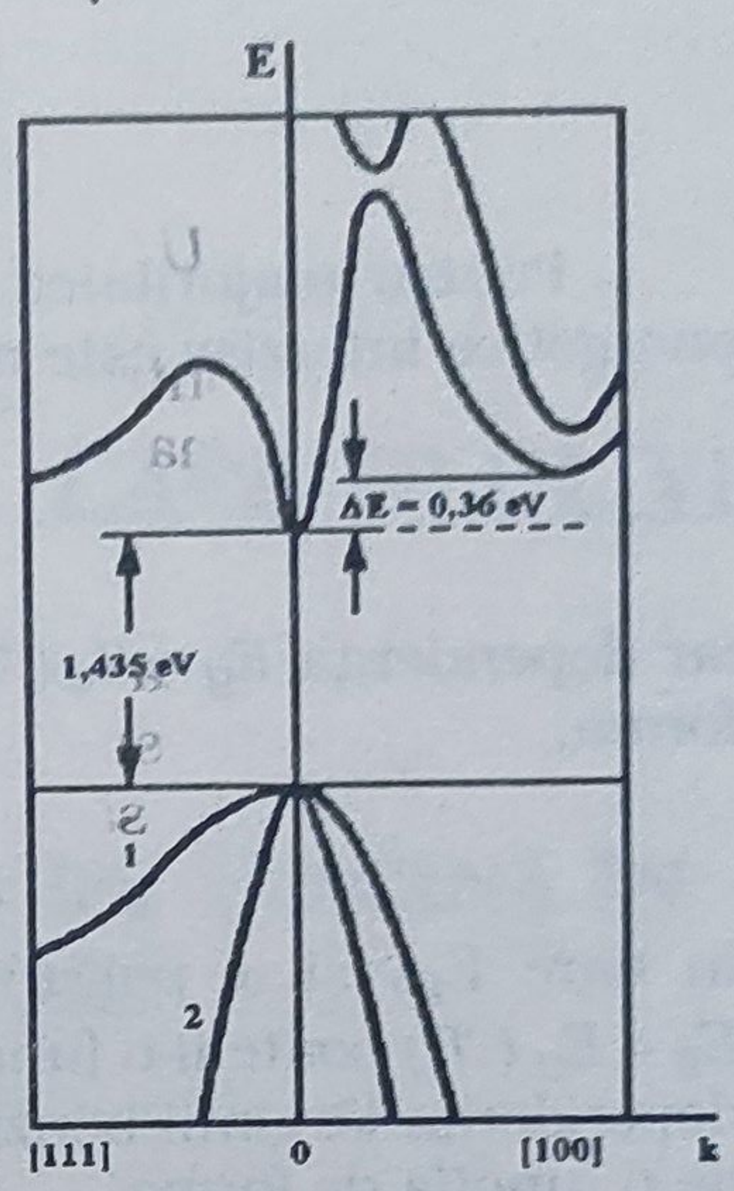


Fig. 5.32. Structura benzilor energetice la GaAs

Din cele arătate în acest paragraf rezultă că una din caracteristicile importante ale structurii de benzilor energetice este lărgimea benzii energetice interzise, E_g, care, în majoritatea cazurilor se determină experimental. Acest parametru de material este puternic influenţat de factorii externi care acţionează asupra cristalului şi, în particular, de presiunea hidrostatică sau uniaxială sau de temperatură.

Dependenţa de temperatură a lărgimii benzii energetice interzise este cauzată atât de dilatarea termică a cristalului, $(dE_g/dT)_t$, cât şi de interacţiunea purtătorilor de sarcină cu oscilaţiile termice ale reţelei cristaline, $(dE_g/dT)_f$. Prin urmare, variaţia totală a lărgimii benzii energetice a semiconductorilor cu temperatura se poate exprima sub forma,

$$\frac{dE_g}{dt} = \left(\frac{dE_g}{dT}\right)_t + \left(\frac{dE_g}{dT}\right)_f .$$

Interacţiunea purtătorilor de sarcină cu oscilaţiile atomilor din nodurile reţelei cristaline determină numai o deplasare a benzilor energetice fără a modifica forma ramurilor din legea de dispersie în timp ce dilatarea termica poate determina chiar modificarea razei de curbură a benzilor.

Mărimea $\left(dE_g/dT\right)$ poate fi atât pozitivă cât şi negativă. De exemplu pentru InSb avem,

$$\frac{dE_g}{dT} = -2{,}9 \cdot 10^{-4}\ ,\ eV/K\ ,$$

în timp ce pentru compusul semiconductor *PbTe*,

$$\frac{dE_g}{dT} = 4 \cdot 10^{-4}\ eV/K\ .$$

Pentru majoritatea semiconductorilor coeficientul termic al benzii energetice interzise este negativ, adică,

$$\alpha = \left(\frac{dE_g}{dT}\right) < 0\ ,$$

iar dependenţa $E_g = E_g(T)$ se poate exprima printr-o funcţie lineară, de forma,

$$E_g(T) = E_{go} + \alpha T\ ,$$

în care E_{go} şi α pot fi determinaţi experimental. Uneori dependenţa $E_g = E_g(T)$ poate fi o funcţie mai complicată. De exemplu, în cazul GaAs, dependenţa lărgimii benzii energetice interzise de temperatură, este dată de o funcţia de forma,

$$E_g(T) = 1{,}522 - \frac{5{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot T^2}{T + 300}\ , eV\ .$$

Remarcăm faptul că între coeficientul termic al benzii energetice interzise, cauzat de dilatarea termică şi coeficientul baric al benzii energetice interzise , $\gamma_P = \left(d\,E_g/dP\right)_T$, se poate stabili relaţia termodinamică,

$$\left(\frac{dE_g}{dT}\right)_t = -3 \cdot \frac{\alpha_l}{\chi} \cdot \left(\frac{dE_g}{dP}\right)\ ,$$

unde α_l este coeficientul de dilatare termică a cristalului, iar χ este coeficientul de compresibilitate a cristalului.

CAPITOLUL VI

STATISTICA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ ÎN SEMICONDUCTORI

Statistica purtătorilor de sarcină joacă un rol important atât în înţelegerea fenomenelor electrice şi optice care au loc în semiconductori cât şi pentru a găsi dependenţa dintre aceste fenomene şi natura sau concentraţia impurităţilor în funcţie de temperatură. Problema poate fi pusă şi altfel. Dacă rezultatele experimentale cu privire la dependenţa de temperatură a concentraţiei electronilor sau golurilor sunt analizate cu ajutorul relaţiilor teoretice ale statisticii purtătorilor de sarcină, atunci se pot determina nivelele energetice cauzate de impurităţi sau de alte defecte structurale cât şi concentraţiile acestora.

Statistica purtătorilor de sarcină constă din două momente importante:

- (1) găsirea densităţii de stări cuantice posibile pentru purtătorii de sarcină şi,
- (2) determinarea efectivă a distribuţiei purtătorilor de sarcină pe aceste stări la echilibru termodinamic.

6.1. DENSITĂŢILE DE STĂRI PENTRU ELECTRONI ŞI GOLURI.

Densitatea de stări energetice se defineşte ca fiind numărul de stări energetice *g(E)* care revine unui interval unitar de energie. Prin definiţie,

$$g(E) = \frac{dZ}{dE} = \frac{dZ}{dV_k} \cdot \frac{dV_k}{dE} \quad , \tag{6.1.1}$$

unde dV_k reprezintă volumul elementar din spaţiul vectorilor de undă $\vec{k}$. Mărimea (dZ/dV_k) reprezintă numărul stărilor cuantice din unitatea de volum a spaţiului vectorilor de undă. Numărul stărilor cuantice dZ, cuprinse în intervalul energetic de la E la $E+dE$ şi raportat la unitatea de volum a cristalului, se poate scrie sub forma,

$$dZ = g(E)\, dE \,. \tag{6.1.2}$$

Calcularea în cazul general a densităţii de stări $g(E)$ este o problemă dificilă deoarece suprafeţele izoenergetice $E(\vec{k})$ pot avea o formă destul de complexă. Se calculăm mai întâi numărul stărilor cuantice dZ dintr-un cristal cu volumul $V = L_x L_y L_z$. Ţinând cont de condiţia de cuantificare a cvasiimpulsului $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, în spaţiul vectorilor de undă $\vec{k}$, numărul stărilor permise va fi egal cu numărul valorilor posibile ale vectorilor de undă şi deci,

$$dZ = dn_x\, dn_y\, dn_z = \frac{L_x}{2\pi} dk_x \cdot \frac{L_y}{2\pi} dk_y \cdot \frac{L_z}{2\pi} dk_z \tag{6.1.3}$$

sau,

$$dZ = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{(2\pi)^3} dV_k \tag{6.1.4}$$

Prin urmare, numărul de stări cuantice din unitatea de volum a cristalului ($V = 1\ m^3$), care revine unităţii de volum din spaţiul vectorilor de undă $\vec{k}$, va fi

$$\frac{dZ}{dV_k} = \frac{1}{(2\pi)^3} \quad , \tag{6.1.5}$$

şi, ţinând cont de relaţiile (6.1.1) şi (6.1.5), rezultă

$$g(E) = \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \frac{dV_k}{dE} \quad . \tag{6.1.6}$$

Remarcăm faptul că această mărime trebuie înmulţită cu 2 deoarece fiecărui nivel energetic, caracterizat de numerele cuantice k_x, k_y şi k_z îi corespund două stări cu valorile spinului +1/2 şi -1/2. Vom ţine cont de factorul de spin ceva mai târziu, în formula finală.

În continuare vom calcula volumul dV_k, din spaţiul vectorilor de undă, în care energia variază de la E la E+dE. Pentru diferite forme ale legii de dispersie în benzile energetice permise se poate calcula forma explicită a densităţii de stări $g(E)$.

1. Cazul benzii energetice de conducţie parabolice cu minimul E_c în $\vec{K}=0$ şi masă efectivă scalară pentru electroni.

Legea de dispersie în vecinătatea minimului absolut E_c va avea forma,

$$E(\vec{K}) = E_c + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2m_n^*} \quad . \tag{6.1.7}$$

Remarcăm faptul că o astfel de lege de dispersie se observă în cazul unor compuşi semiconductori din grupele $A^{III}B^{V}$ şi $A^{II}B^{VI}$.

În acest caz suprafaţa izoenergetică din spaţiul vectorilor de undă are forma unei sfere cu raza,

$$|\vec{K}| = \left[\frac{2m_n^*}{\hbar^2}\cdot(E-E_c)\right]^{1/2} \quad ,$$

iar volumul acestei sfere se poate scrie sub forma,

$$V_k = \frac{4\pi\,|\vec{K}|^3}{3} = \frac{4\pi}{3}\left[\frac{2m_n^*}{\hbar^2}\cdot(E-E_c)\right]^{3/2} \quad .$$

Variaţia dV_k a volumului V_k, când energia variază de la E la $E+dE$ va fi,

$$dV_k = (\partial V_k/\partial E)\,dE = 2\pi\,(2m_n^*/\hbar^2)^{3/2}\,(E-E_c)^{1/2}\,dE \quad ,$$

de unde, pentru densitatea de stări $g(E)$, se poate scrie expresia,

$$g(E) = 2\cdot\frac{1}{(2\pi)^3}\cdot\frac{dV_k}{dE} = 4\pi\cdot\left[\frac{2m_n^*}{h^2}\right]^{3/2}\cdot(E-E_c)^{1/2} \quad . \tag{6.1.8}$$

2. Cazul când banda de conducţie are minimul în interiorul zonei Brillouin, în punctul $\vec{K}_o(k_{xo}, k_{yo}, k_{zo})$, iar suprafeţele izoenergetice au forma unui elipsoid de rotaţie.

În acest caz legea de dispersie în vecinătatea minimului E_c are forma,

$$E(\vec{k}) = E_c + \sum_{i=1}^{3} \frac{\hbar^2 (k_i - k_{io})^2}{2 m^*_{ni}} \quad .$$

unde m^*_{ni} sunt componentele tensorului masei efective a electronului din banda de conducţie, iar i=1,2,3 sau i=x,y,z.

O astfel de lege de dispersie o găsim în cazul benzii de conducţie la Ge şi Si. Numărul minimelor echivalente este determinat de simetria punctului $\vec{k}_o$ şi, atunci când se calculează funcţia densităţii de stări pentru banda de conducţie, trebuie avut în vedere numărul minimelor complete, M, care intră în prima zonă Brillouin. Reamintim că M=6 în cazul Si, iar în cazul Ge M=4. În vecinătatea fiecăruia din minimele absolute echivalente E_c, suprafeţele izoenergetice din spaţiul $\vec{k}$ au forma unui elipsoid de rotaţie cu semiaxele ,

$$a_i = \left[\frac{2 m^*_{ni}}{\hbar^2} \cdot (E - E_c) \right]^{1/2} \quad .$$

Volumul unui astfel de elipsoid este dat de expresia,

$$V_k = \frac{4\pi}{3} \cdot a_1 a_2 a_3 \quad ,$$

şi ţinând cont de relaţia de mai sus pentru mărimile a_i (i = 1,2,3) obţinemimediat,

$$V_k = \frac{4\pi}{3} \cdot (m^*_{n1} m^*_{n2} m^*_{n3})^{1/2} \left[\frac{2}{\hbar^2} \cdot (E - E_c) \right]^{3/2} \quad .$$

Variaţia dV_k a volumului din spaţiul vectorilor de undă când energia variază de la E la E+dE va fi,

$$dV_k = 2\pi (m^*_{n1} m^*_{n2} m^*_{n3})^{1/2} \cdot \left[\frac{2}{\hbar^2} \right]^{3/2} \cdot (E - E_c)^{1/2} dE \quad .$$

Astfel, pentru densitatea de stări $g_v(E)$ din minimul ν al benzii de conducţie obţinem următoarea expresie,

$$g_v(E) = 2 \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \frac{dV_k}{dE} = 4\pi (m^*_{n1} m^*_{n2} m^*_{n3})^{1/2} \cdot \left[\frac{2}{h^2} \right]^{3/2} \cdot (E - E_c)^{1/2} \quad .$$

Ţinând cont de faptul că minimele sunt echivalente, pentru densitatea de stări globală din banda de conducţie avem,

$$g(E) = \sum_{\nu=1}^{M} g_\nu(E) = M\, g_\nu(E) =$$

$$= 4\pi (M^2 m_{n1}^* m_{n2}^* m_{n3}^*)^{1/2} \cdot \left[\frac{2}{h^2}\right]^{3/2} \cdot (E - E_c)^{1/2} \quad . \qquad (6.1.9)$$

Această expresie se poate aduce la o formă similară cu expresia (6.1.8) dacă se introduce noţiunea de *masă efectivă a densităţii de stări* în banda de conducţie,

$$m_{dn}^* = (M^2 m_{n1}^* m_{n2}^* m_{n3}^*)^{1/3} \quad .$$

Astfel, relaţia (6.1.9) se poate scrie sub forma,

$$g(E) = 4\pi \left[\frac{2m_{dn}^*}{h^2}\right]^{3/2} \cdot (E - E_c)^{1/2} \quad , \qquad (6.1.10)$$

care seamănă cu expresia (6.1.8) unde acum masa efectivă a electronilor este înlocuită cu masa efectivă a densităţii de stări.

3. Cazul când banda de valenţă are maximul E_v în $\vec{K} = 0$, iar suprafaţa izoenergetică este sferică.

Legea de dispersie în vecinătatea maximului E_v în acest caz va avea forma,

$$E(\vec{K}) = E_v - \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2m_p^*} \quad . \qquad (6.1.11)$$

Procedând în mod similar ca la punctul 1, pentru funcţia densităţii de stări se obţine,

$$g(E) = 4\pi \left[\frac{2m_p^*}{h^2}\right]^{3/2} \cdot (E_v - E)^{1/2} \quad . \qquad (6.1.12)$$

4. Cazul când banda de valenţă este degenerată în $\vec{K} = 0$.

La Ge şi Si, de exemplu, banda de valenţă este degenerată în punctul de maxim $\vec{K} = 0$. În acest punct se suprapun două subbenzi care au

suprafeţe izoenergetice ce pot fi aproximate prin sfere şi sunt caracterizate prin masele efective ale golurilor grele (m^*_{pg}) şi respectiv, uşoare (m^*_{pu}).

Densitatea totală de stări din banda de valenţă în acest caz va fi egală cu suma densităţilor de stări din cele două subbenzi, adică

$$g(E) = g_1(E) + g_2(E) = 4\pi \cdot \left[\frac{2}{h^2} \right]^{3/2} \cdot (m^{*\,3/2}_{pu} + m^{*\,3/2}_{pg}) \cdot (E_v - E)^{1/2} \quad .$$

Dacă se introduce noţiunea de *masă efectivă a densităţii de stări* pentru golurile din banda de valenţă,

$$m^*_{dp} = (m^{*\,3/2}_{pu} + m^{*\,3/2}_{pg})^{2/3} \quad , \qquad (6.1.13)$$

atunci, funcţia densităţii de stări va avea forma,

$$g(E) = 4\pi \left[\frac{2m^*_{dp}}{h^2} \right]^{3/2} \cdot (E_v - E)^{1/2} \quad . \qquad (6.1.14)$$

Observăm din nou că această formă pentru funcţia densităţii de stări a golurilor din banda de valenţă, când aceasta este degenerată în centrul zonei Brillouin, este similară cu funcţia densităţii de stări (6.1.12) pentru cazul când banda de valenţă nu este degenerată.

6.2. FUNCŢIA DE DISTRIBUŢIE A ELECTRONILOR ŞI GOLURILOR PE STĂRILE ENERGETICE.

Distribuţia electronilor şi golurilor pe stările energetice din benzile energetice permise satisface principiul lui Pauli. Fermi şi Dirac au extins ideea lui Pauli pentru electronii din atom la o colectivitate oarecare de electroni care se află la echilibru termodinamic. În cadrul acestor reprezentări putem afirma că pentru sistemul format din electroni şi reţeaua cristalină, la echilibru termodinamic, electronii la temperaturi coborâte nu vor ocupa numai stările cu energie minimă ca în cazul particulelor clasice ci vor fi distribuiţi pe stările energetice conform funcţiei de distribuţie Fermi-Dirac $f(E,T)$. Această funcţie reprezintă probabilitatea ca starea cuantică cu energia E şi la temperatura T se fie ocupată de un electron. Expresia acestei funcţii are forma,

$$f(E,T)=\left[1+e^{\frac{E-F}{kT}}\right]^{-1}, \qquad (6.2.1)$$

unde F este un parametru al distribuţiei care se numeşte energie Fermi sau nivel Fermi.

Nivelul Fermi este strâns legat de caracteristicile termodinamice ale sistemului. Astfel, el se poate defini ca fiind creşterea energiei libere a sistemului în urma adăugării unui electron dacă volumul şi temperatura rămân constante. Pentru moment nu vom analiza în detaliu semnificaţia termodinamică a mărimii F care, deocamdată, o vom considera ca fiind o energie caracteristică ce depinde de tipul semiconductorului, compoziţia sau starea fizică (temperatura, presiunea,etc.) şi a cărei valoare urmează să fie determinată.

Pentru a sublinia semnificaţia fizică a energiei Fermi să analizăm câteva cazuri particulare simple. Pentru început să presupunem $T \longrightarrow 0$ şi, ţinând cont de relaţia (6.2.1), obţinem,

$$\lim_{T\to 0} f(E,T)=\begin{cases} 1 & dacă \quad E<F, \\ 0 & dacă \quad E>F. \end{cases}$$

Mai observăm faptul că pentru $T \to 0$ funcţia (6.2.1) este discontinuă în punctul $E=F$. În figura 6.1 este reprezentată funcţia $f(E,T)$ pentru diferite valori ale temperaturii T. Remarcăm faptul că dacă $T=0$, atunci sunt ocupate toate stările pentru care $E<F$ în timp ce, pentru $E>F$, sunt libere toate stările. Probabilitatea de ocupare a stării cuantice $E=F$ este egală cu 0,5. Astfel, în cazul considerat, semnificaţia fizică a energiei Fermi constă în faptul că ea reprezintă energia maximă pe care o pot avea electronii la $T=0$. Prin urmare, nivelul Fermi reprezintă o linie de demarcare între nivelele energetice ocupate cu electroni şi nivelele energetice rămase libere.

Să considerăm în continuare cazul $T \neq 0$. Mai întâi să observăm faptul că probabilitatea de ocupare a stării cu energia $E = F$ este întotdeauna egală cu 0.5, indiferent de temperatura la care se află sistemul. Pentru valori ale energiei $E << F$, observăm că funcţia $f(E,T) \approx 1$, iar pentru $E >> F$ putem scrie,

$$f(E,T) \approx e^{\frac{F}{kT}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} .$$

Astfel, într-un interval energetic de câţiva kT, în jurul valorii $E = F$, probabilitatea de ocupare a stărilor energetice suferă o variaţie puternică. Intervalul de energii în care funcţia de distribuţie suferă o variaţie puternică este cu atât mai îngust cu cât temperatura este mai mică. Când $T \to 0$ acest interval se reduce la un punct $E = F$.

Să considerăm în continuare cazul $T \neq 0$. Mai întâi să observăm faptul că probabilitatea de ocupare a stării cu energia $E = F$ este întotdeauna egală cu 0.5, indiferent de temperatura la care se află sistemul. Pentru valori ale energiei $E << F$, observăm că funcţia $f(E,T) \approx 1$, iar pentru $E >> F$ putem scrie,

$$f(E,T) \approx e^{\frac{F}{kT}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} .$$

Astfel, într-un interval energetic de câţiva kT, în jurul valorii $E = F$, probabilitatea de ocupare a stărilor energetice suferă o variaţie puternică. Intervalul de energii în care funcţia de distribuţie suferă o variaţie puternică este cu atât mai îngust cu cât temperatura este mai mică. Când $T \to 0$ acest interval se reduce la un punct $E = F$.

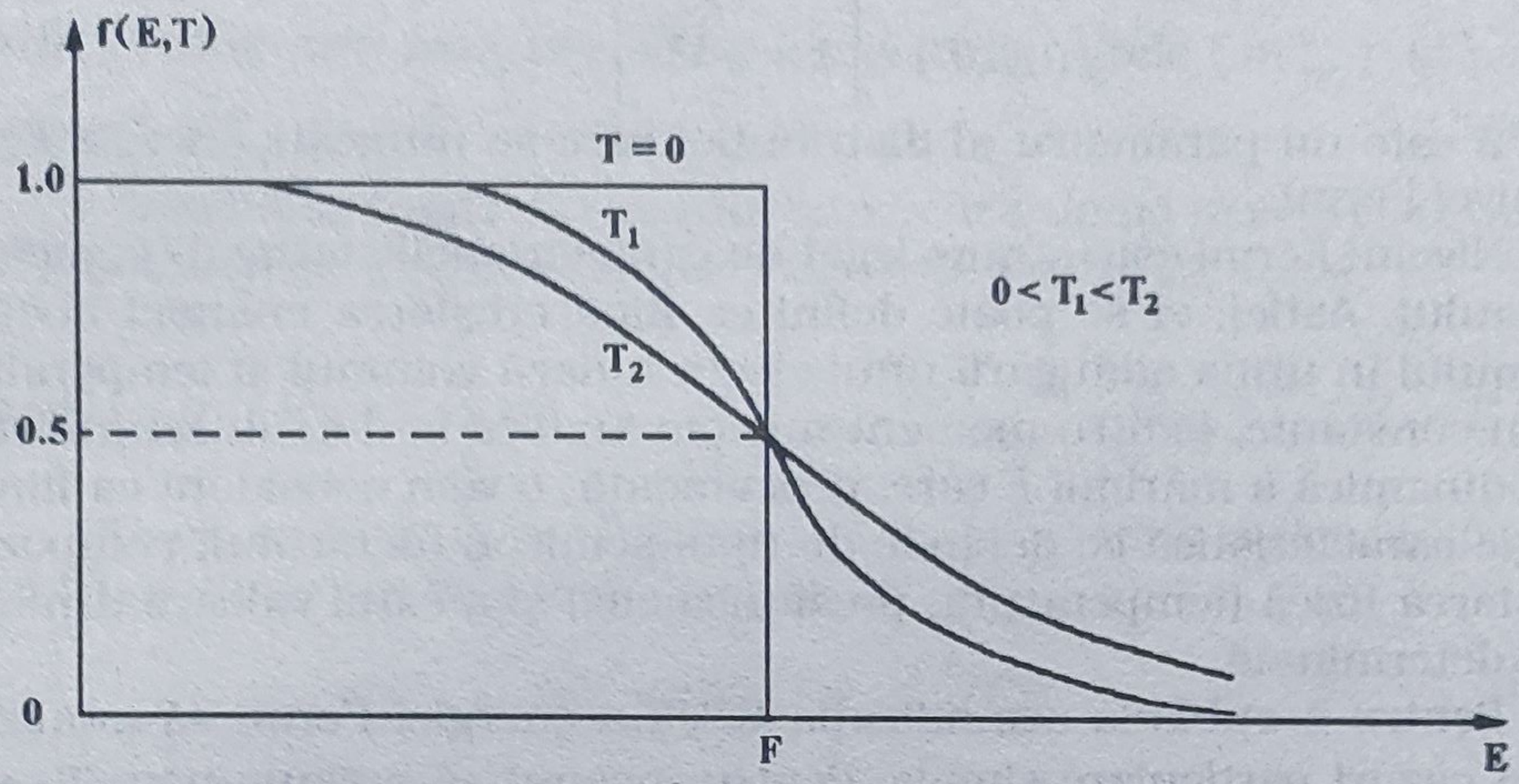


Fig.6.1.Dependenţa distribuţiei Fermi-Dirac de energia E la diferite temperaturi.

Sistemele cuantice descrise de funcţia de distribuţie Ferni-Dirac (6.2.1) se numesc *sisteme degenerate*.

Probabilitatea ca starea cuantică cu energia E să fie liberă este dată de relaţia,

$$f_p(E,T) = 1 - f(E,T) = \left[1 + e^{\frac{F-E}{kT}} \right]^{-1} . \qquad (6.2.2)$$

Calculele care se efectuează pentru anumite mărimi fizice se pot simplifica mult dacă nivelul Fermi se află în banda energetică interzisă a semiconductorului, la o distanţă de cel puţin $(2\div3)kT$ de marginea inferioară a benzii de conducţie E_c. În aceste condiţii,

$$e^{\frac{E-F}{kT}} >> 1 ,$$

şi funcţia de distribuţie Fermi-Dirac (6.2.1) se poate aproxima prin funcţia de distribuţie clasică a lui Boltzmann,

$$f(E,T) = C \cdot e^{-\frac{E}{kT}} , \qquad (6.2.3)$$

unde C este o constantă. Sistemele termodinamice care sunt descrise de funcţia de distribuţie (6.2.3) se numesc *sisteme nedegenerate*. Funcţia de distribuţie clasică se deosebeşte de funcţia de distribuţie cuantică nu numai prin forma relaţiei matematice ci şi prin faptul că în cadrul fizicii

clasice se pot calcula separat energia cinetică şi energia potenţială în timp ce în fizica cuantică se poate determina numai energia totală.

6.3. CALCULAREA CONCENTRAŢIEI ELECTRONILOR DIN BANDA DE CONDUCŢIE ŞI A GOLURILOR DIN BANDA DE VALENŢĂ

Cunoscând numărul de stări dZ, dat de formula (6.1.2), în intervalul energetic de la E la $E+dE$, cât şi probabilitatea de ocupare a acestor stări, exprimată prin relaţia (6.2.1), pentru numărul electronilor dn, care se găsesc pe aceste stări, putem scrie expresia

$$dn = f(E,T)\, g(E)\, dE \quad .$$

Concentraţia globală a electronilor pentru care intervalul posibil al energiilor este cuprins între E_1 şi E_2 va fi dată de integrala,

$$n = \int_{E_1}^{E_2} f(E,T)\, g(E)\, dE \quad . \tag{6.3.1}$$

Această relaţie este destul de generală şi o vom utiliza pentru a calcula concentraţiile purtătorilor de sarcină liberi. Pentru început vom exprima concentraţiile electronilor sau golurilor libere în funcţie de nivelul Fermi şi apoi vom vedea cum se poate determina poziţia nivelului Fermi.

Dacă $E_{c,\,min}$ este marginea inferioară, iar $E_{c,\,max}$ este marginea superioară a benzii de conducţie, atunci, conform relaţiei (6.3.1), concentraţia electronilor liberi din banda de conducţie se poate scrie sub forma,

$$n_o = \int_{E_{c,\,min}}^{E_{c,\,max}} f(E,T)\, g(E)\, dE \quad . \tag{6.3.2}$$

Ţinând cont de faptul că funcţia $f(E,T)$ scade rapid pentru valori ale energiei $E > F$, putem înlocui limita superioară din integrala (6.3.2) cu ∞.

Socotind energia de la $E_{c,\,min} = E_c$ şi introducând (6.1.10) şi (6.2.1) în (6.3.2) obţinem,

$$n_o = 4\pi \left[\frac{2m^*_{dn}}{h^2}\right]^{3/2} \cdot \int_{E_c}^{\infty} \frac{(E - E_c)^{1/2}\, dE}{1 + e^{\frac{E-F}{kT}}} \,.$$

Dacă se fac notaţiile ,

$$\varepsilon = \frac{E - E_c}{kT} \quad şi \quad \xi = \frac{F - E_c}{kT} \,, \tag{6.3.3}$$

atunci concentraţia electronilor liberi din banda de conducţie se poate scrie sub forma,

$$n_o = N_c \cdot F_{1/2}(\xi) \,, \tag{6.3.4}$$

unde mărimea,

$$N_c = 2 \cdot \left[\frac{2\pi\, m^*_{dn}\, kT}{h^2}\right]^{3/2} \,, \tag{6.3.5}$$

se numeşte *densitate efectivă de stări* în banda de conducţie iar integrala,

$$F_{1/2}(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon}{1 + e^{\varepsilon - \xi}} \,, \tag{6.3.6}$$

poartă denumirea de *integrală Fermi de ordinul 1/2* şi este tabelată pentru diferite valori ale parametrului ξ.

Se calculăm în continuare concentraţia golurilor libere din banda de valenţă. Numărul golurilor dp a căror energie este cuprinsă în intervalul de la E la $E+dE$ este egal cu produsul dintre numărul de stări permise $dZ = g(E)dE$, unde în acest caz densitatea de stări $g(E)$ este dată de formula (6.1.14) şi probabilitatea ca aceste stări să fie ocupate cu goluri (formula 6.2.2). Prin urmare putem scrie,

$$dp = 4\pi \left[\frac{2m^*_{dp}}{h^2}\right]^{3/2} \cdot \left[1 + e^{\frac{F-E}{kT}}\right]^{-1} \cdot (E_v - E)^{1/2}\, dE \,.$$

Astfel, concentraţia golurilor libere din banda de valenţă va fi dată de expresia,

$$p_o = 4\pi\left[\frac{2m^*_{dp}}{h^2}\right]^{3/2} \cdot \int_{-\infty}^{E_v} \frac{(E_v - E)^{1/2}}{1 + e^{\frac{F-E}{kT}}}\, dE \quad . \tag{6.3.7}$$

unde limita inferioară a benzii de valenţă $E_{v,\,min}$ s-a înlocuit cu $-\infty$ deoarece funcţia de distribuţie $f_p\,(E, T)$ variază foarte rapid cu energia E, iar limita superioară $E_{v,max} = E_v$.

Dacă în integrala (6.3.7) facem schimbările de variabilă,

$$\frac{E_v - E}{kT} = \varepsilon \quad şi \quad \frac{E_v - F}{kT} = \eta \quad ,$$

atunci concentraţia golurilor se poate scrie sub forma,

$$p_o = 4\pi\left[\frac{2m^*_{dp}\,kT}{h^2}\right]^{3/2} \cdot \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{1 + e^{\varepsilon - \eta}} = N_v\, F_{1/2}(\eta) \quad . \tag{6.3.8}$$

unde,

$$N_v = 2 \cdot \left[\frac{2\pi\, m^*_{dp}\,kT}{h^2}\right]^{3/2} \quad ,$$

este densitatea efectivă de stări din banda de valenţă, iar $F_{1/2}(\eta)$ este integrala Fermi pentru goluri şi are aceeaşi formă (6.3.6) ca şi pentru electroni, adică

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon}{1 + e^{\varepsilon - \eta}} \quad . \tag{6.3.9}$$

Aşa cum rezultă din relaţiile (6.3.4) şi (6.3.8) atât concentraţia electronilor n_o cât şi concentraţia golurilor p_o depind de temperatura T şi de nivelul Fermi F.

În multe situaţii concrete, când se efectuează calcule pentru anumite fenomene de transport cu participarea purtătorilor de sarcină din banda de conducţie sau din banda de valenţă, se obţin integrale de forma (6.3.6) sau (6.3.9) în care energia redusă, ε, de la numărătorul expresiei de sub integrală, este la o altă putere decât 1/2. Aceste integrale se numesc *integrale Fermi generalizate* şi au forma,

$$F_j(\eta) = \frac{1}{\Gamma(j+1)} \cdot \int_0^\infty \frac{\varepsilon^j \, d\varepsilon}{1 + e^{\varepsilon - \eta}} \quad , \tag{6.3.10}$$

unde $\Gamma(j+1)$ este funcţia gama. Se poate observa uşor că, dacă $j = 1/2$, atunci integralele (6.3.10) au forma obişnuită a integralelor Fermi de ordin 1/2.

Când se calculează concentraţiile purtătorilor de sarcină, în anumite situaţii practice, este utilă exprimarea integralelor Fermi-Dirac de ordin 1/2 sub formă de funcţii analitice simple. Astfel, în cazul când nivelul Fermi redus se află în intervalul $-\infty < \eta \leq -2$, integrala Fermi (6.3.9) se poate exprima prin funcţia simplă,

$$F_{1/2}(\eta) = e^{\eta} \quad . \tag{6.3.11}$$

Eroarea relativă în acest caz este $\delta F_{1/2}(\eta) \leq 5\,\%$. Această aproximaţie este utilizată în cazul *semiconductorilor nedegeneraţi* pentru calcularea concentraţiilor purtătorilor de sarcină.

Cu o precizie mai bună integrala Fermi poate fi exprimată prin funcţia,

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{e^{\eta}}{1 + 0{,}27\, e^{\eta}} \quad , \tag{6.3.12}$$

când nivelul Fermi redus se află în intervalul $-\infty < \eta < 1{,}3$. Eroarea relativă în acest caz este $\delta F_{1/2}(\eta) \leq 3\,\%$. Observăm că funcţia (6.3.11) este valabilă atât pentru semiconductorii nedegeneraţi cât şi pentru semiconductorii cu degenerare slabă.

În cazul semiconductorilor degeneraţi, când nivelul Fermi redus este cuprins în domeniul de valori $5 < \eta < \infty$, integrala Fermi de ordin 1/2 se poate exprima prin funcţia,

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot \eta^{3/2} \tag{6.3.13}$$

Variaţia erorii relative a funcţiilor de aproximare în funcţie de nivelul Fermi redus în cazul aproximaţiilor (6.3.11) şi (6.3.12) este ilustrată în figura 6.2.

Comparând relaţiile (6.3.6) şi (6.3.9) observăm că integralele Fermi-Dirac $F_{1/2}(\eta)$ şi $F_{1/2}(\xi)$ au aceeaşi formă atât pentru electroni cât

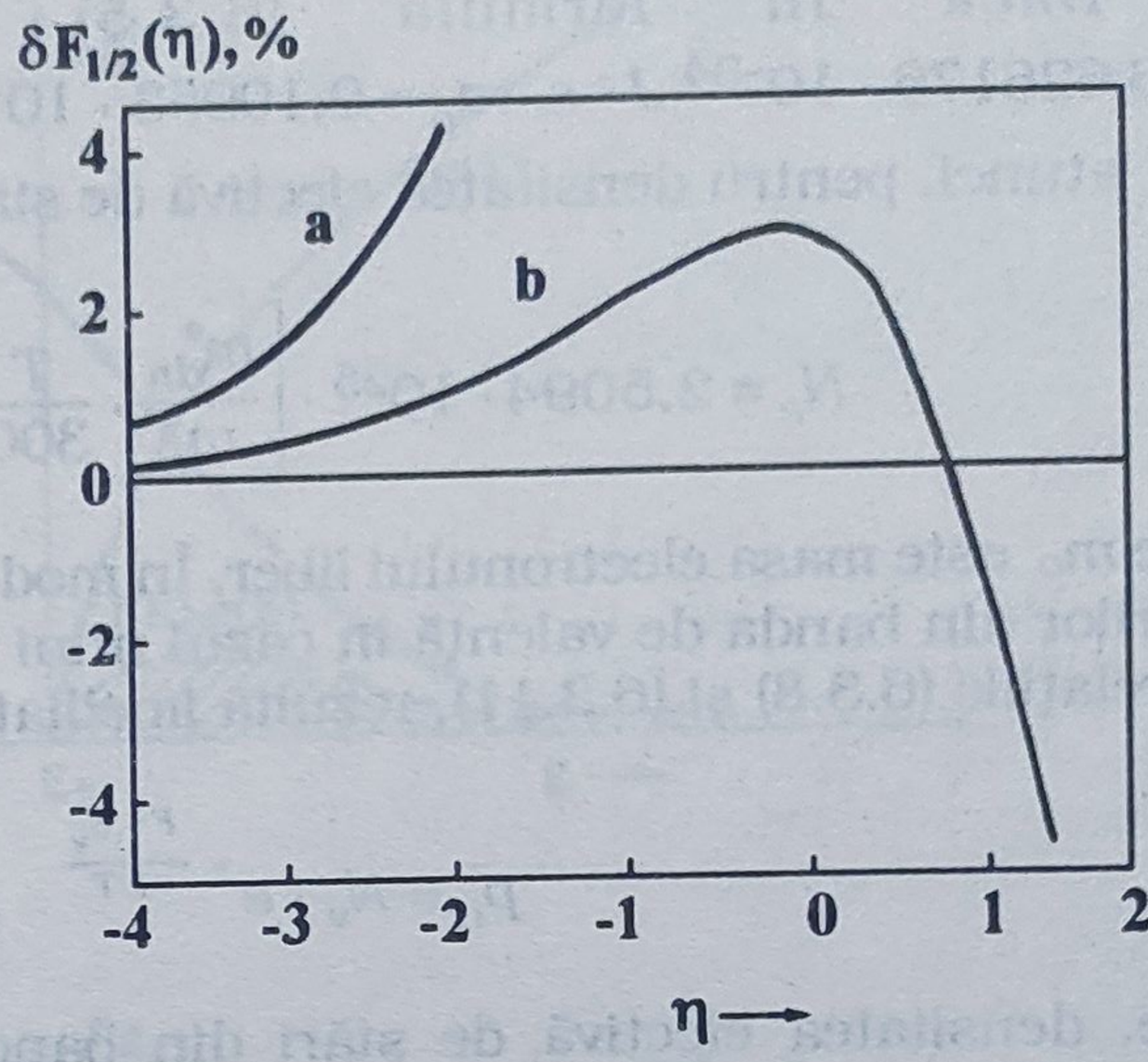


Fig. 6.2. Eroarea relativă $\delta F_{1/2}(\eta)$ în funcţie de nivelul Fermi redus când integrala Fermi-Dirac $F_{1/2}(\eta)$ este aproximată prin funcţii analitice simple: a - funcţia (6.3.11); b - funcţia (6.3.12)

şi pentru goluri. Astfel, şi în cazul integralei pentru electroni putem utiliza aproximaţiile ;

$$F_{1/2}(\xi) = e^{\xi}, \quad pentru \quad -\infty < \xi < -2 \tag{6.3.14}$$

$$F_{1/2}(\xi) = \frac{e^{\xi}}{1 + 0{,}27\, e^{\xi}}, \quad pentru \quad -\infty < \xi < 1{,}3 \tag{6.3.15}$$

$$F_{1/2}(\xi) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot \xi^{3/2}, \quad pentru \quad 5 < \xi < \infty \tag{6.3.16}$$

Ţinând cont de (6.3.3), (6.3.4) şi (6.3.14), pentru concentraţia electronilor din banda de conducţie a unui semiconductor nedegenerat, putem scrie relaţia,

$$n_o = N_c\, e^{-\frac{E_c - F}{kT}}, \tag{6.3.17}$$

care permite o interpretare fizică simplă. Factorul exponenţial reprezintă probabilitatea de ocupare a nivelului energetic E_c în cazul clasic al statisticii Maxwell-Boltzmann iar N_c reprezintă numărul de stări din unitatea de volum care au energia E_c. Astfel, în cazul unui semiconductor nedegenerat, concentraţia electronilor din banda de conducţie se poate exprima ca în cazul unui sistem clasic cu N_c nivele energetice în unitatea de volum şi care au toate aceeaşi energie E_c.

Dacă în formula (6.3.5) înlocuim constantele $h = 6{,}626176 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$, $m_o = 9{,}10953 \cdot 10^{-31} kg$ şi $k = 1{,}380662 \cdot 10^{-23}$ J/K atunci, pentru densitatea efectivă de stări, putem scrie expresia,

$$N_c = 2{,}5094 \cdot 10^{25} \cdot \left[\frac{m^*_{dn}}{m_o} \cdot \frac{T}{300}\right]^{3/2} , \frac{stări}{m^3} \qquad (6.3.18)$$

unde m_o este masa electronului liber. În mod similar, pentru concentraţia golurilor din banda de valenţă în cazul unui semiconductor nedegenerat, din relaţiile (6.3.8) şi (6.3.11), rezultă imediat,

$$p_o = N_v \cdot e^{-\frac{F - E_v}{kT}} , \qquad (6.3.19)$$

unde, densitatea efectivă de stări din banda de valenţă este dată de expresia,

$$N_v = 2{,}5094 \cdot 10^{25} \cdot \left[\frac{m^*_{dp}}{m_o} \cdot \frac{T}{300}\right]^{3/2} , \frac{stări}{m^3} \qquad (6.3.20)$$

Dacă $T = 300\ K$, iar $m^*_{dp} = m^*_{dn} = m_o$, atunci $N_c = N_v = 2{,}5094 \cdot 10^{25}$ *stări* $/m^3$. În semiconductorii nedegeneraţi concentraţiile purtătorilor de sarcină liberi sunt mult mai mici decât densităţile de stări în timp ce în semiconductorii degeneraţi situaţia este inversă.

Astfel, comparând concentraţiile purtătorilor de sarcină liberi cu densităţile de stări, date de relaţiile (6.3.18) şi (6.3.20), putem spune imediat dacă semiconductorul este degenerat sau nu.

Analizând relaţiile (6.3.17) şi (6.3.19) observăm că raportul (n_o/p_o) depinde în principal de poziţia nivelului Fermi F faţă de marginile benzilor energetice permise. Astfel, concentraţia purtătorilor de sarcină va fi mai mare în acea bandă energetică faţă de care nivelul Fermi este mai apropiat. Purtătorii de sarcină din această bandă vor fi majoritari. Prin urmare, într-un semiconductor cu conducţie electronică (de tip n), nivelul Fermi va fi mai apropiat de banda de conducţie iar într-un semiconductor cu conducţie de goluri (de tip p), nivelul Fermi va fi mai apropiat de banda de valenţă.

De la această regulă pot face excepţie semiconductorii cu benzi energetice interzise înguste în care masele efective ale electronilor şi golurilor diferă între ele mult.

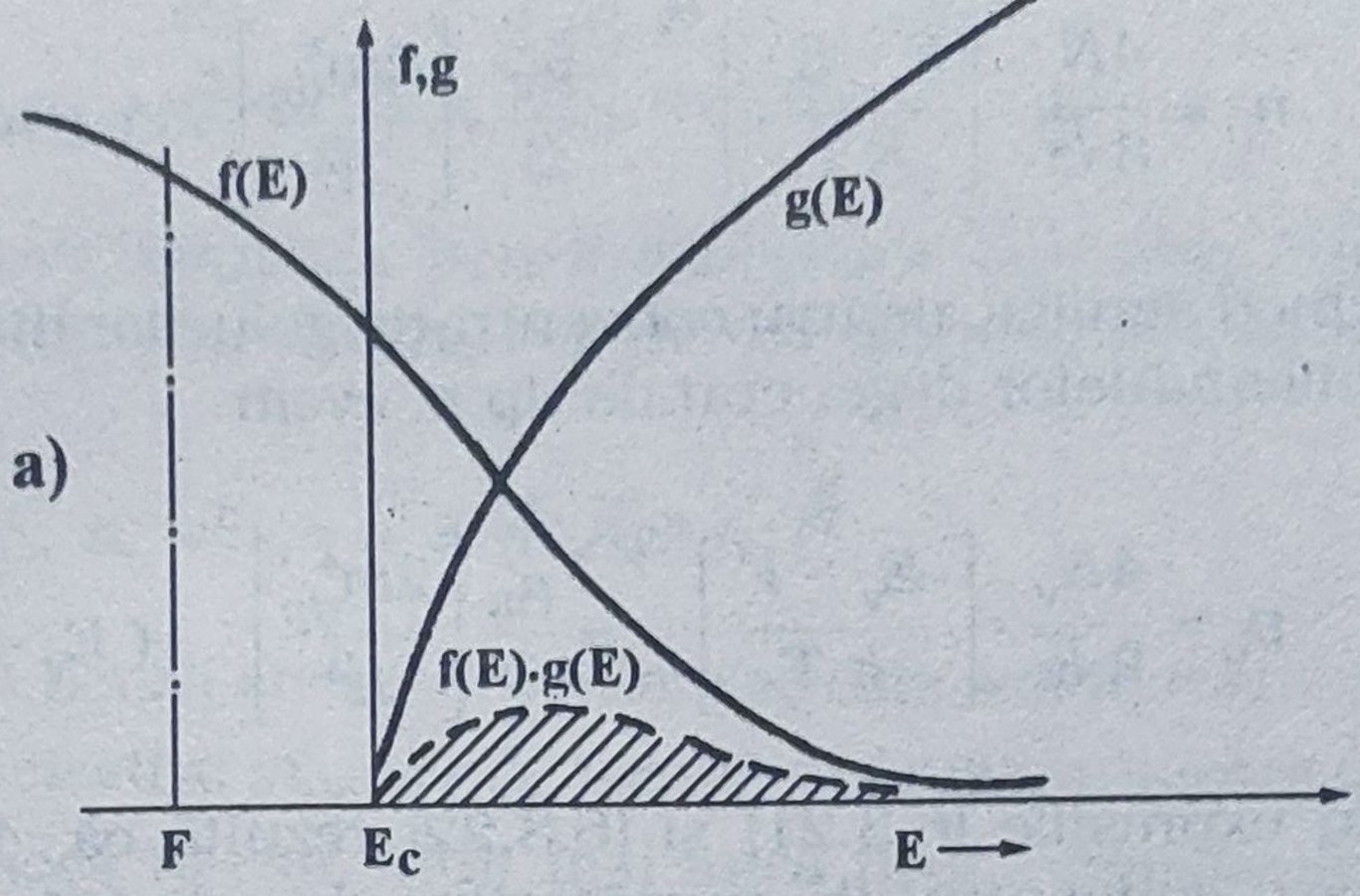


Fig. 6.3. Interpretarea grafică a expresiei (6.3.2) pentru concentraţia electronilor în cazul nedegenerat (a) şi în cazul unui semiconductor degenerat (b).

Interpretarea grafică a formulei (6.3.2) pentru concentraţia electronilor într-un semiconductor de tip n este ilustrată în figura 6.3. În cazul unui semiconductor de tip n nedegenerat nivelul Fermi se află sub marginea inferioară a benzii de conducţie (fig. 6.3a) în timp ce într-un semiconductor degenerat se află deasupra benzii de conducţie. Curbele întrerupte reprezintă produsul dintre densitatea de stări $g(E)$ şi funcţia de distribuţie $f(E,T)$, iar suprafeţele haşurate sunt proporţionale cu concentraţia electronilor. Remarcăm faptul că în cazul semiconductorului nedegenerat concentraţia electronilor este mult mai mică decât în cazul semiconductorului degenerat.

Ţinând cont de relaţiile (6.3.4) şi (6.3.16), pentru concentraţia electronilor din banda de conducţie a unui semiconductor degenerat de tip n, se obţine expresia,

$$n_o = \frac{4N_c}{3\sqrt{\pi}} \cdot \left[\frac{F - E_c}{k\,T}\right]^{3/2} = \frac{8\pi}{3} \cdot \left[\frac{2m^*_{dn}}{h^2}\right]^{3/2} \cdot (F - E_c)^{3/2} \quad . \qquad (6.3.21)$$

În mod similar, pentru concentraţia golurilor din banda de valenţă a unui semiconductor degenerat de tip p, avem

$$p_o = \frac{4N_v}{3\sqrt{\pi}} \cdot \left[\frac{E_v - F}{k\,T}\right]^{3/2} = \frac{8\pi}{3}\left[\frac{2m^*_{dp}}{h^2}\right]^{3/2} \cdot (E_v - F)^{3/2} \quad . \qquad (6.3.22)$$

Din expresiile (6.3.21) şi (6.3.22) rezultă că în cazul degenerării puternice concentraţiile purtătorilor de sarcină nu mai depind de temperatură. Aşa cum subliniam mai sus, în semiconductorii degeneraţi concentraţiile purtătorilor de sarcină sunt mari. Pentru a justifica această afirmaţie să presupunem că avem un semiconductor de tip n degenerat în care nivelul Fermi intră în banda de conducţie cu energia $F - E_c = 5kT$.

Ţinând cont de relaţia (6.3.21) şi presupunând $m^*_{dn} = m_o$ şi $T = 300\ K$, obţinem imediat

$$n_o = \frac{8\pi}{3} \cdot \left[\frac{10 m_o kT}{h^2}\right]^{3/2} \cong 2{,}1 \cdot 10^{26}\ \frac{electroni}{m^3} \quad . \qquad (6.3.23)$$

Aşa cum rezultă din (6.3.23) şi 6.3.18) într-un semiconductor degenerat concentraţia purtătorilor de sarcină este mai mare decât densitatea de stări.

6.4. CONCENTRAŢIILE ELECTRONILOR ŞI GOLURILOR ÎN SEMICONDUCTORUL INTRINSEC.

Prin definiţie un semiconductor fără impurităţi este numit *intrinsec* iar concentraţia electronilor este egală cu concentraţia golurilor, adică

$$n_o = p_o = n_i \quad , \qquad (6.4.1)$$

unde n_i se numeşte *concentraţie intrinsecă*.

Din relaţiile (6.3.17) , (6.3.18) şi (6.3.25) rezultă imediat că,

$$n_o p_o = n_i^2 = N_c N_v e^{-\frac{E_c - E_v}{kT}} = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}} \quad , \tag{6.4.2}$$

unde $E_g = E_c - E_v$ este lărgimea benzii energetice interzise. Din (6.4.2), pentru concentraţia intrinsecă a purtătorilor de sarcină, se obţine formula

$$n_o = p_o = n_i = \sqrt{N_c N_v} \cdot e^{-\frac{E_g}{kT}} \quad . \tag{6.4.3}$$

Dacă lărgimea benzii energetice interzise este semnificativ mai mare decât kT iar masele efective m^*_{dn} şi m^*_{dp} nu diferă prea mult între ele atunci concentraţia intrinsecă n_i este mult mai mică decât densităţile de stări N_c sau N_v. Aşa cum se poate observa din (6.4.3), concentraţia intrinsecă a purtătorilor de sarcină urmează, în principal, o dependenţă exponenţială în funcţie de temperatură (deoarece mărimea $(N_c N_v)^{1/2}$ depinde de temperatură ca $T^{3/2}$).

Condiţia (6.4.1) se poate scrie sub o formă generală dacă ţinem cont de relaţiile (6.3.4) şi (6.3.8), adică

$$N_c F_{1/2}(\xi) = N_v F_{1/2}(\eta) \quad . \tag{6.4.4}$$

În ipoteza că $N_c = N_v$ adică $m^*_{dn} = m^*_{dp}$, din relaţia de mai sus rezultă că.

$$F_{1/2}(\xi) = F_{1/2}(\eta) \tag{6.4.5}$$

şi deci, $\xi = \eta$, sau

$$\frac{F - E_c}{kT} = \frac{E_v - F}{kT} \quad ,$$

de unde rezultă,

$$F = \frac{E_c + E_v}{2} = F_i \quad . \tag{6.4.6}$$

În acest caz nivelul Fermi coincide cu mijlocul benzii energetice interzise şi se numeşte *nivel Fermi intrinsec.*

În semiconductorii intrinseci a căror bandă energetică interzisă este mai mare decât $5kT$ sunt satisfăcute condiţiile $\xi << -1$ şi $\eta << -1$, şi deci, utilizând relaţiile (6.3.17), (6.3.19) şi (6.4.1), putem scrie

$$N_c e^{-\frac{E_c - F}{kT}} = N_v e^{-\frac{F - E_v}{kT}} ,$$

de unde rezultă,

$$F = \frac{E_c + E_v}{2} - \frac{kT}{2} \cdot \ln \frac{N_c}{N_v} , \qquad (6.4.7)$$

şi cum,

$$\frac{N_c}{N_v} = \left[\frac{m^*_{dn}}{m^*_{dp}} \right]^{3/2} ,$$

rezultă,

$$F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3kT}{4} \cdot \ln \frac{m^*_{dp}}{m^*_{dn}} , \qquad (6.4.8)$$

Din această relaţie rezultă că la T=0 nivelul Fermi coincide cu mijlocul benzii energetice interzise. Odată cu creşterea temperaturii, aşa cum se observă din relaţia (6.4.8), nivelul Fermi se apropie de banda energetică permisă în care densitatea de stări este mai mică. Dacă densităţile de stări din cele două benzi permise sunt egale (sau $m^*_{dn} = m^*_{dp}$) atunci nivelul Fermi nu depinde de temperatură şi coincide cu mijlocul benzii energetice interzise. Variaţia nivelului Fermi cu temperatura este ilustrată în figura 6.4.

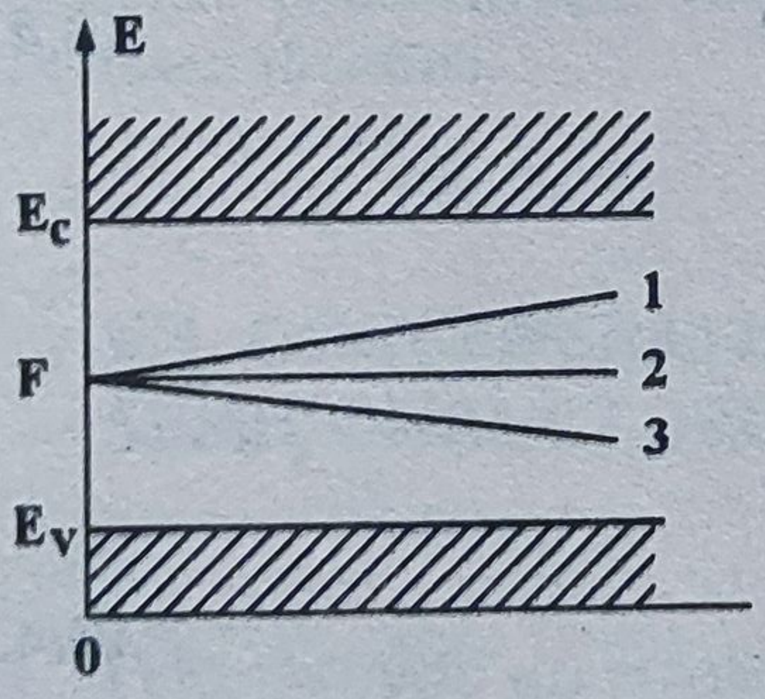


Fig. 6.4. Dependenţa nivelului Fermi de temperatură într-un semiconductor când:
1 - $N_c < N_v$ ($m^*_{dn} < m^*_{dp}$);
2 - $N_c = N_v$ ($m^*_{dn} = m^*_{dp}$);
3 - $N_c = N_v$ ($m^*_{dn} > m^*_{dp}$);

În figura 6.5 este ilustrată dependenţa concentraţiei intrinseci a purtătorilor de sarcină în funcţie de temperatură atât pentru Ge cât şi pentru Si. Dependenţa mărimii $\ln n_i$ de $1/T$ nu este riguros lineară (datorită factorului din formula (6.4.3)) şi de multe ori se preferă construirea unor grafice în care să avem dependenţa mărimii $\ln(n_i / T^{3/2})$ în funcţie de $1/T$. Un astfel de grafic este construit în figura 6.6 cu datele din figura 6.5 pentru Ge intrinsec. Observăm că în acest caz dependenţa dintre $\ln(n_i / T^{3/2})$ şi

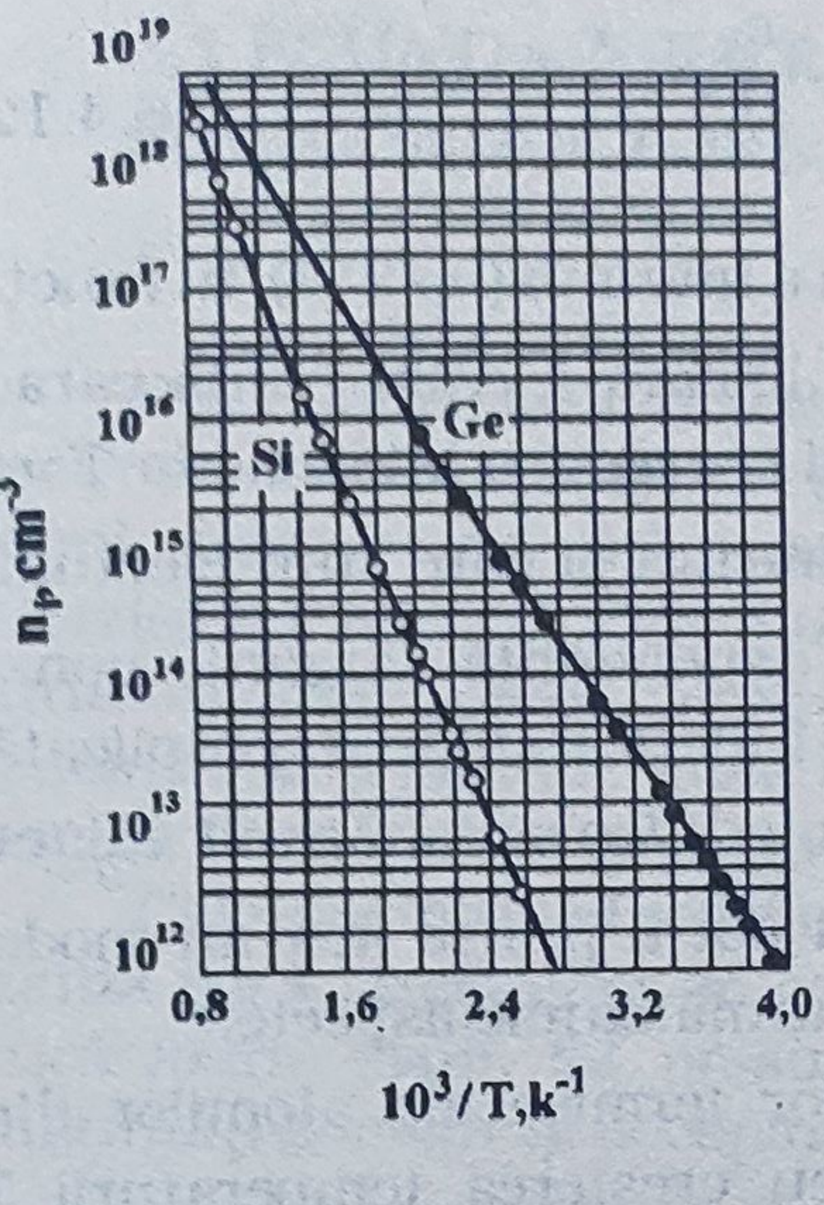


Fig.6.5. Dependenţa concentraţiei intrinseci a purtătorilor de sarcină în funcţie de temperatură pentru Ge şi Si.

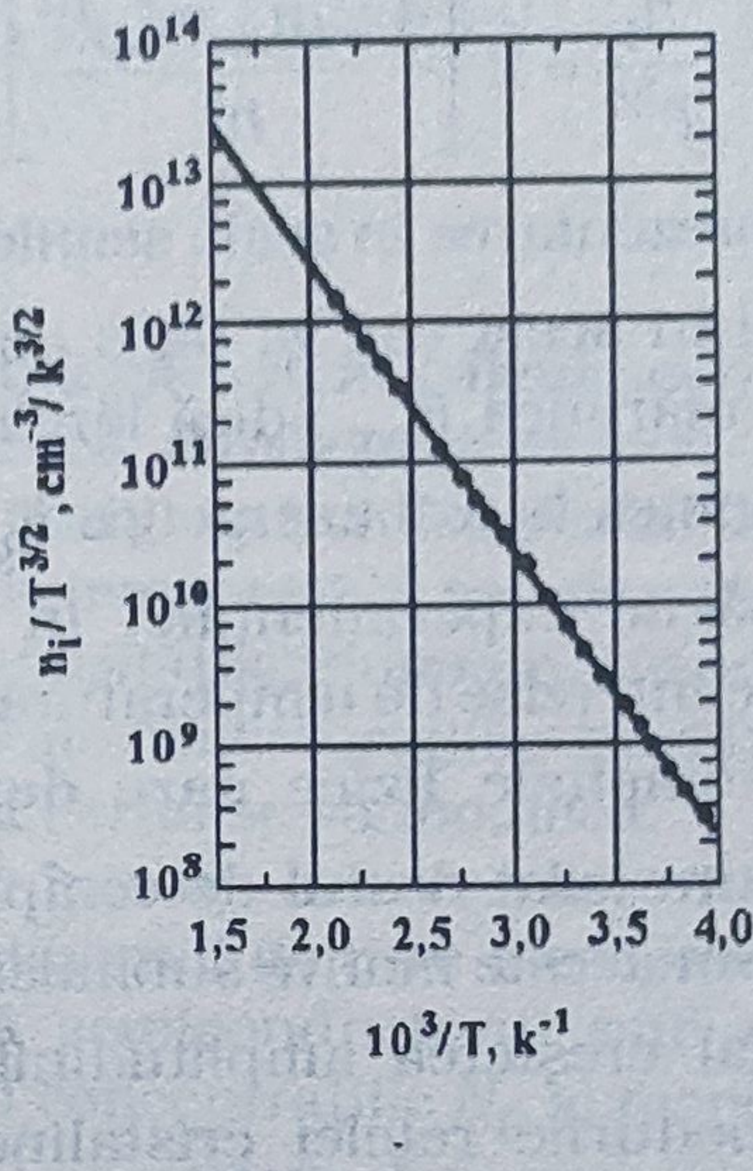


Fig.6.6. Dependenţa de temperatură a mărimii ($n_i / T^{3/2}$) în cazul Ge intrinsec.

$1/T$ este perfect lineară şi corespunde unei legi de forma,

$$n_i = 1{,}76 \cdot 10^{16} \cdot T^{3/2} \cdot e^{-\frac{0{,}784}{2kT}} \ , \ cm^{-3} \ . \qquad (6.4.9)$$

Relaţia (6.4.9) mai poate fi scrisă sub forma,

$$n_i = C \cdot T^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} \ , \qquad (6.4.10)$$

unde C este o constantă. Comparând relaţiile (6.4.9) şi (6.4.10) ar rezulta că lărgimea benzii energetice interzise la Ge este $E_g = 0{,}784eV$. O astfel de valoare a benzii energetice interzise nu corespunde valorilor reale, determinate experimental, la diferite temperaturi. Această anomalie aparentă rezultă din faptul că însăşi lărgimea benzii energetice interzise a semiconductorului depinde de temperatură.

În multe cazuri, variaţia lărgimii benzii energetice interzise cu temperatura are o comportare lineară, de forma

$$E_g = E_{go} - \alpha \cdot T \ . \qquad (6.4.11)$$

şi, ţinând cont de relaţia (6.4.3), rezultă imediat

$$\frac{n_i}{T^{3/2}} = 2 \cdot \left[\frac{4\pi^2 m_{dn}^* m_{dp}^* k^2}{h^4} \right]^{3/4} \cdot e^{\frac{\alpha}{2k}} \cdot e^{-\frac{E_{go}}{2kT}} \quad . \tag{6.4.12}$$

Reprezentarea în scală semilogaritmică a mărimii $(n_i/T^{3/2})$ în funcţie de $1/T$ şi în acest caz va da o dependenţă lineară a cărei pantă caracterizează mărimea E_{go}, adică lărgimea benzii energetice interzise la $T = 0$ şi nu lărgimea benzii energetice E_g la temperatura la care sunt efectuate determinările experimentale. În general, dependenţa lărgimii benzii energetice interzise de temperatură poate fi o funcţie mult mai complicată.

Fenomenele fizice care determină modificarea mărimii E_g cu temperatura sunt destul de complexe şi nu pot fi prinse într-un model simplu. Din aceste motive subliniem numai următoarele aspecte:

- (a) creşterea amplitudinii oscilaţiilor termice ale atomilor din nodurile reţelei cristaline odată cu creşterea temperaturii T determină, în general, o scădere a lărgimii benzii energetice interzise care poate fi lineară dar acest lucru nu este obligatoriu;
- (b) în afară de acest efect mai trebuie ţinut cont şi de faptul că odată cu creşterea temperaturii are loc şi o creştere a distanţelor interatomice, cauzatc de fenomenul de dilatare termică. În funcţie de forma concretă a potenţialului de interacţiune $V(r)$, această dilatare poate cauza o creştere sau o scădere a lărgimii benzii energetice interzise, odată cu creşterea temperaturii T, după o lege lineară, pătratică sau chiar mai complicată în anumite cazuri.

De exemplu, în cazul Ge, măsurătorile spre $0K$, dau pentru lărgimea benzii energetice interzise valoarea $E_g(0) = 0{,}746eV$ şi pun în evidenţă o scădere a mărimii E_g odată cu creşterea temperaturii până la $150K$, după o lege puternic neliniară. Pentru temperaturi $T > 200K$, dependenţa mărimii E_g de T este destul de bine descrisă de o lege lineară de forma,

$$E_g = (0{,}748 - 4{,}2 \cdot 10^{-4} \cdot T) \ , \ eV \tag{6.4.13}$$

De regulă, la majoritatea semiconductorilor, efectele neliniare în dependenţa lui E_g de T se observă în domeniul temperaturilor coborâte, până la $150 + 200K$.

6.5.ECUAŢIA NEUTRALITĂŢII ELECTRICE ÎN SEMICONDUCTORI.

Din relaţiile (6.3.4) şi (6.3.8) rezultă că putem calcula concentraţia electronilor şi respectiv, a golurilor dacă cunoaştem poziţia nivelului Fermi. Dar, pe de altă parte, chiar poziţia nivelului Fermi în banda interzisă a semiconductorului depinde de temperatură sau de concentraţia purtătorilor de sarcină. Introducerea impurităţilor donoare sau acceptoare în semiconductor determină modificări ale concentraţiilor purtătorilor de sarcină liberi şi deci, şi poziţia nivelului Fermi se va modifica.

Calculul poziţiei nivelului Fermi într-un semiconductor se poate realiza dacă ţinem cont de *ecuaţia de neutralitate* care are o semnificaţie fizică foarte clară. Să presupunem că semiconductorul este dopat cu impurităţi donoare şi acceptoare, având concentraţiile N_D şi respectiv, N_A. La o anumită temperatură T o parte din impurităţile donoare pot fi ionizate datorită excitării termice a electronilor în banda de conducţie. Să notăm cu N_D^+ concentraţia donorilor ionizaţi şi cu N_D^0 concentraţia donorilor care nu au fost ionizaţi. Astfel, putem scrie,

$$N_D = N_D^0 + N_D^+ \quad . \tag{6.5.1}$$

În mod similar, o parte din impurităţile acceptoare N_A^- , pot fi ocupate cu electroni iar o altă parte N_A^0 sunt ocupate cu goluri, adică sunt neutre. Prin urmare concentraţia totală a impurităţilor acceptoare va fi,

$$N_A = N_A^- + N_A^0 \quad . \tag{6.5.2}$$

O parte din electronii liberi din banda de conducţie pot proveni prin activare termică din banda de valenţă unde lasă un număr egal de goluri libere. Prin urmare, în vecinătatea oricărui punct din interiorul semiconductorului avem sarcină negativă liberă (electronii din banda de conducţie), sarcină pozitivă liberă (golurile din banda de valenţă), sarcină negativă fixă (acceptorii ionizaţi) şi sarcină pozitivă fixă (donorii ionizaţi). Astfel, conform condiţiei de neutralitate electrică, putem formula următoarea regulă: *în vecinătatea oricărui punct din interiorul cristalului semiconductor, suma tuturor sarcinilor pozitive şi negative este egală cu zero.* Sub formă matematică această regulă poate fi scrisă astfel,

$$(-en_o) + (-eN_A^-) + (+ep_o) + (+N_D^+) = 0 \quad .$$

sau,

$$n_o + N_A^- = p_o + N_D^+ \quad . \tag{6.5.3}$$

Odată cu modificarea temperaturii se poate modifica şi ponderea unor termeni din relaţia (6.5.3) dar, egalitatea se păstrează, indiferent de temperatura la care se află semiconductorul. Relaţia (6.5.3) este cunoscută şi sub denumirea de *ecuaţia de neutralitate electrică a semiconductorilor.*

Pentru rezolvarea ecuaţiei de neutralitate electrică şi găsirea nivelului Fermi şi deci, şi a concentraţiei electronilor şi golurilor libere într-un semiconductor cu impurităţi donoare şi acceptoare trebuie mai întâi să găsim concentraţiile impurităţilor ionizate N_D^+ şi N_A^-. În acest scop trebuie utilizat aparatul fizicii statistice. Particularitatea pe care o întâlnim în acest caz constă în faptul că statistica stărilor determinate de impurităţi diferă de statistica stărilor din benzile energetice permise. Într-adevăr, conform principiului lui Pauli, pe fiecare nivel energetic se pot afla doi electroni (două goluri) cu spinii orientaţi în sensuri opuse, în timp ce pe nivelul energetic al unei impurităţi se poate afla numai un singur electron (sau un singur gol), deoarece, dacă pe acest nivel al impurităţii ar veni un al doilea electron atunci el ar deveni dublu ionizat şi datorită interacţiunilor electrostatice el şi-ar modifica poziţia în banda energetică interzisă. Din aceste motive, funcţia de distribuţie Fermi-Dirac nu se poate utiliza pentru stările create în banda interzisă a semiconductorului prin prezenţa impurităţilor donoare sau acceptoare. Într-adevăr funcţia de distribuţie Fermi-Dirac defineşte probabilitatea de ocupare a *stărilor cuantice* cu *electroni liberi* în timp ce electronii care se găsesc pe centrii de impurităţi trebuiesc analizaţi ca *electroni legaţi* de aceste impurităţi şi acest fapt va determina o modificare importantă a funcţiei de distribuţie.

Un calcul efectuat prin metoda lui Gibbs pentru un sistem cu un număr variabil de particule permite găsirea funcţiei de distribuţie a electronilor pe stările create de impurităţi, care are forma,

$$f_n = \left[1 + \frac{1}{g} \cdot e^{\frac{E_T - F}{kT}} \right]^{-1} \quad , \tag{6.5.4}$$

unde E_T este nivelul energetic al impurităţii iar g este factorul de degenerare al acestui nivel.

Să analizăm semnificaţia fizică a mărimii g. Aşa cum am văzut mai sus, nivelul energetic al impurităţii poate primi doar un singur electron (sau gol) în starea cu spinul +1/2 sau în starea cu spinul -1/2. Prin

urmare, nivelul energetic este dublu degenerat dacă se ţine cont de degenerarea de spin. Astfel, factorul g pentru electronii de pe stările donoare sau pentru golurile de pe stările acceptoare trebuie să aibă valoarea $g = 2$. Factorii g pentru golurile aflate pe stările donoare sau pentru electronii aflaţi pe nivelele acceptoare se pot găsi utilizând relaţiile,

$$f_n^D + f_p^D = 1 \;\; ; \;\; f_n^A + f_p^A = 1 \;\; , \tag{6.5.5}$$

unde indicii D şi A se referă la stările donoare şi respectiv, acceptoare. Ţinând cont de (6.5.4) şi (6.5.5), obţinem

$$f_p^D = 1 - f_n^D = \left[1 + g \cdot e^{\frac{F - E_p}{kT}} \right]^{-1} \tag{6.5.6}$$

şi

$$f_n^A = 1 - f_p^A = \left[1 + g \cdot e^{\frac{E_A - F}{kT}} \right]^{-1} \;\; . \tag{6.5.7}$$

În obţinerea expresiilor (6.5.6) şi (6.5.7) s-a ţinut cont de faptul că probabilitatea de ocupare a stărilor donoare cu electroni este,

$$f_n^D = \left[1 + \frac{1}{g} \cdot e^{\frac{E_p - F}{kT}} \right]^{-1} \;\; , \tag{6.5.8}$$

iar probabilitatea de ocupare a stărilor acceptoare cu goluri este,

$$f_p^D = \left[1 + \frac{1}{g} \cdot e^{\frac{F - E_A}{kT}} \right]^{-1} \;\; , \tag{6.5.9}$$

Cunoscând concentraţia totală a donorilor N_D cât şi probabilitatea f_p^D (formula 6.5.6) de ocupare a stărilor donoare cu goluri, pentru concentraţia donorilor ionizaţi vom avea,

$$N_D^+ = N_D \cdot f_p^D = \frac{N_D}{1 + g \cdot e^{\frac{F - E_D}{kT}}} \;\; . \tag{6.5.10}$$

În mod similar, pentru concentraţia acceptorilor ionizaţi, obţinem

$$N_A^- = N_A \cdot f_n^A = \frac{N_A}{1 + g \cdot e^{\frac{E_A - F}{kT}}} \;\; . \tag{6.5.11}$$

Introducând relaţiile (6.3.4), (6.3.8), (6.5.10) şi (6.5.11) în (6.5.3), obţinem ecuaţia

$$N_c F_{1/2}\left(\frac{F-E_c}{kT}\right)+\frac{N_A}{1+g\cdot e^{\frac{E_A-F}{kT}}}=N_v F_{1/2}\left(\frac{E_v-F}{kT}\right)+\frac{N_D}{1+g\cdot e^{\frac{F-E_p}{kT}}}\ , \tag{6.5.12}$$

adică tocmai ecuaţia generală de neutralitate electrică a unui semiconductor şi din rezolvarea căreia se poate determina nivelul Fermi. Analiza matematică a ecuaţiei (6.5.12) este destul de complexă. Ecuaţia (6.5.12) se simplifică foarte mult în cazul semiconductorilor nedegeneraţi, când integralele Fermi se pot înlocui prin expresiile asimptotice,

$$F_{1/2}\left(\frac{F-E_c}{kT}\right)=e^{-\frac{E_c-F}{kT}}\quad şi\quad F_{1/2}\left(\frac{E_v-F}{kT}\right)=e^{-\frac{F-E_v}{kT}}\ ,$$

În acest caz ecuaţia de neutralitate va avea forma,

$$N_c\cdot e^{-\frac{E_c-F}{kT}}+\frac{N_A}{1+g\cdot e^{\frac{E_A-F}{kT}}}=N_v\cdot e^{-\frac{F-E_v}{kT}}+\frac{N_D}{1+g\cdot e^{\frac{F-E_D}{kT}}}\ . \tag{6.5.13}$$

Mai departe vom analiza câteva cazuri particulare.

6.6. CONCENTRAŢIA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ ŞI DEPENDENŢA DE TEMPERATURĂ A NIVELULUI FERMI ÎN SEMICONDUCTORII CU UN SINGUR TIP DE IMPURITĂŢI.

Ecuaţia de neutralitate electrică (6.5.13) se simplifică foarte mult dacă presupunem că în semiconductor s-au introdus numai impurităţi donoare cu concentraţia N_D iar concentraţia acceptorilor $N_A = 0$. În aceste condiţii din (6.5.13) obţinem,

$$N_c\cdot e^{\frac{E_c-F}{kT}}=N_v\cdot e^{\frac{F-E_v}{kT}}+\frac{N_D}{1+g\cdot e^{\frac{F-E_D}{kT}}}\ . \tag{6.6.1}$$

Introducând relaţiile (6.3.4), (6.3.8), (6.5.10) şi (6.5.11) în (6.5.3), obţinem ecuaţia

$$N_c F_{1/2}\left(\frac{F-E_c}{kT}\right)+\frac{N_A}{1+g\cdot e^{\frac{E_A-F}{kT}}}=N_v F_{1/2}\left(\frac{E_v-F}{kT}\right)+\frac{N_D}{1+g\cdot e^{\frac{F-E_D}{kT}}}\,. \tag{6.5.12}$$

adică tocmai ecuaţia generală de neutralitate electrică a unui semiconductor şi din rezolvarea căreia se poate determina nivelul Fermi. Analiza matematică a ecuaţiei (6.5.12) este destul de complexă. Ecuaţia (6.5.12) se simplifică foarte mult în cazul semiconductorilor nedegeneraţi, când integralele Fermi se pot înlocui prin expresiile asimptotice,

$$F_{1/2}\left(\frac{F-E_c}{kT}\right)=e^{-\frac{E_c-F}{kT}} \quad şi \quad F_{1/2}\left(\frac{E_v-F}{kT}\right)=e^{-\frac{F-E_v}{kT}}\,,$$

În acest caz ecuaţia de neutralitate va avea forma,

$$N_c\cdot e^{-\frac{E_c-F}{kT}}+\frac{N_A}{1+g\cdot e^{\frac{E_A-F}{kT}}}=N_v\cdot e^{-\frac{F-E_v}{kT}}+\frac{N_D}{1+g\cdot e^{\frac{F-E_D}{kT}}}\,. \tag{6.5.13}$$

Mai departe vom analiza câteva cazuri particulare.

6.6. CONCENTRAŢIA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ ŞI DEPENDENŢA DE TEMPERATURĂ A NIVELULUI FERMI ÎN SEMICONDUCTORII CU UN SINGUR TIP DE IMPURITĂŢI.

Ecuaţia de neutralitate electrică (6.5.13) se simplifică foarte mult dacă presupunem că în semiconductor s-au introdus numai impurităţi donoare cu concentraţia N_D iar concentraţia acceptorilor $N_A = 0$. În aceste condiţii din (6.5.13) obţinem,

$$N_c\cdot e^{\frac{E_c-F}{kT}}=N_v\cdot e^{\frac{F-E_v}{kT}}+\frac{N_D}{1+g\cdot e^{\frac{F-E_D}{kT}}}\,. \tag{6.6.1}$$

Din această ecuaţie rezultă că electronii din banda de conducţie pot proveni din banda de valenţă prin generare termică intrinsecă sau de pe nivelele donoare prin activare termică.

La temperaturi coborâte, când concentraţia golurilor generate termic este mai mică decât concentraţia acceptorilor ionizaţi se poate neglija primul termen din membrul drept al relaţiei (6.6.1) şi deci putem scrie,

$$N_c\, e^{\frac{E_c - F}{kT}} = \frac{N_D}{1 + g \cdot e^{\frac{F - E_D}{kT}}} \,. \qquad (6.6.2)$$

Dacă facem notaţia,

$$Z = e^{\frac{F - E_c}{kT}} \,, \qquad (6.6.3)$$

şi ţinem cont că,

$$\frac{F - E_D}{kT} = \frac{F - E_c}{kT} + \frac{E_c - E_D}{kT} \,,$$

atunci formula (6.6.2) se poate scrie sub forma,

$$N_c\, Z = \frac{N_D}{1 + g \cdot Z \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}}}$$

de unde rezultă,

$$Z = \frac{(2N_D / N_c)}{1 + \left[1 + \frac{4gN_D}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}}\right]^{1/2}} \,.$$

Astfel, concentraţia electronilor din banda de conducţie se poate exprima prin relaţia,

$$n_o = N_c\, Z = \frac{2N_D}{1 + \left[1 + \frac{4gN_D}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}}\right]^{1/2}} \,. \qquad (6.6.4)$$

La temperaturi coborâte, când este satisfăcută inegalitatea,

$$\frac{4gN_D}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}} >> 1 \quad , \tag{6.6.5}$$

concentraţia electronilor va fi,

$$n_o = \left[\frac{N_c N_D}{g}\right]^{1/2} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}} \quad . \tag{6.6.6}$$

Inegalitatea (6.6.5) exprimă faptul că la temperaturi scăzute concentraţia electronilor din banda de conducţie este mult mai mică decât densitatea de stări N_c. Aşa cum rezultă din (6.6.6), în domeniul de temperaturi unde predomină ionizarea donorilor, energia de activare a proceselor de ionizare este $\frac{E_c - E_D}{2} = \frac{\Delta E_D}{2}$. Prin urmare, la temperaturi joase, nivelul Fermi se află la mijlocul intervalului dintre E_c şi E_D. Într-adevăr, ţinând cont de faptul că legătura dintre concentraţia electronilor din banda de conducţie şi nivelul Fermi este dată de relaţia,

$$n_o = N_c \cdot e^{-\frac{E_c - F}{kT}} \quad , \tag{6.6.8}$$

din (6.6.7) şi (6.6.8) rezultă imediat,

$$F = \frac{E_c + E_D}{2} + \frac{kT}{2} \cdot \ln\left(\frac{N_D}{gN_c}\right) \quad . \tag{6.6.9}$$

Prin urmare, la $T = 0$, nivelul Fermi se află la mijlocul intervalului dintre E_c şi E_D iar, odată cu creşterea temperaturii, atâta timp cât $N_c < (N_D/g)$, se apropie de banda de conducţie, trece printr-un maxim şi apoi se îndepărtează de E_c când $N_c > (N_D/g)$.

Dacă analizăm formula (6.6.4) în cazul temperaturilor mai ridicate, când este satisfăcută inegalitatea,

$$\frac{4gN_D}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}} << 1 \quad , \tag{6.6.10}$$

atunci pentru concentraţia electronilor obţinem,

$$n_o = N_D \quad . \tag{6.6.11}$$

În acest interval de temperaturi, concentraţia electronilor din banda de conducţie nu depinde de temperatură şi este egală cu N_D. Domeniul de temperaturi în care se realizează egalitatea (6.6.11) se numeşte *domeniul de epuizare a impurităţilor donoare*. Dependenţa nivelului Fermi de temperatură în domeniul de epuizare se obţine dacă introducem (6.6.8) în (6.6.11). După o serie de operaţii algebrice rezultă,

$$F = E_c + kT \cdot \ln \frac{N_c}{N_D} \quad . \tag{6.6.12}$$

Astfel, odată cu creşterea temperaturii, nivelul Fermi coboară în jos faţă de marginea inferioară a benzii de conducţie.

Satisfacerea inegalităţii (6.6.10) determină apariţia regiunii de epuizare a impurităţilor în care $n_o = N_D$ adică concentraţia electronilor este constantă. Dacă concentraţia impurităţilor N_D este mare iar $(E_c - E_D) > kT$, atunci inegalitatea (6.6.10) este indeplinită numai la temperaturi destul de ridicate când procesele de generare termică intrinsecă joacă un rol important. În aceste condiţii există posibilitatea ca în graficul care exprimă dependenţa concentraţiei purtătorilor de sarcină de temperatură să nu apară clar regiunea de epuizare, adică domeniul de temperaturi în care concentraţia electronilor este constantă ($n_o = N_D$).

Când am analizat ecuaţia de neutralitate electrică (6.6.1), la temperaturi coborâte, noi am neglijat concentraţia golurilor din banda de valenţă în comparaţie cu concentraţia donorilor ionizaţi. Odată cu creşterea temperaturii se intensifică ionizarea intrinsecă şi, începând cu o anumită temperatură, va fi predominantă, adică $p_o >> N_D^+ = N_D$. În aceste condiţii ecuaţia (6.6.1) trece în ecuaţia (6.4.1), care este specifică pentru conducţia intrinsecă şi din care rezultă dependenţa de temperatură $n_o(T)$ sub forma (6.4.3) şi dependenţa nivelului Fermi de temperatură sub forma (6.4.8).

Reunind rezultatele obtinuţe mai sus cu privire la dependenţa de temperatură a concentraţiei purtătorilor de sarcină într-un semiconductor cu un singur tip de impurităţi donoare rezultă reprezentarea grafică schematică din figura 6.7, pentru două concentraţii diferite ale donorilor ($N_{D1} > N_{D2}$).

Dacă se măsoară dependenţa de temperatură a concentraţiei electronilor în domeniul de conducţie extrinsecă atunci se poate determina energia de ionizare a impurităţilor donoare din panta dreptei

$\ln n_o(T) = f(1/T)$ din regiunea I (fig.6.7). Într-adevăr, ţinând cont că $g = 2$, din relaţia (6.6.6) rezultă,

$$\ln n_o = \ln\left(\frac{N_c N_D}{2}\right)^{1/2} - \frac{E_c - E_D}{2kT} \quad ,$$

iar energia de ionizare a donorilor va fi,

$$\Delta E_D = E_c - E_D = -2k\, tg\varphi_1 \quad . \qquad (6.6.13)$$

Acest procedeu de determinare a energiei ΔE_D poate conduce la anumite erori dacă $\Delta E_D \geq 2kT$. În acest caz trebuie ţinut cont de dependenţa explicită a densităţii efective de stări din banda de conducţie în funcţie de temperatură. Prin urmare, datele experimentale trebuiesc reprezentate în sistemul de axe $\ln(n/T^{3/4}) = f(1/T)$. Din tangenta unghiului format de această dreaptă cu axa absciselor se determină energia de activare cu ajutorul relaţiei (6.6.13)

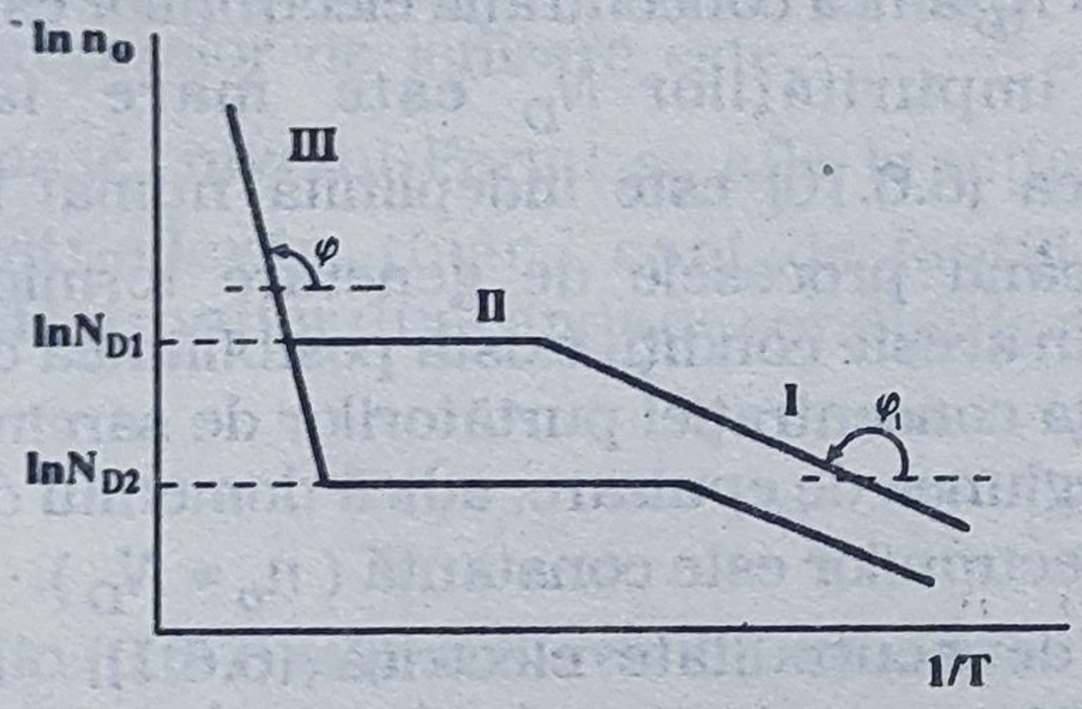


Fig.6.7.Dependenţa concentraţiei electronilor din banda de conducţie în funcţie de 1/T pentru două concentraţii ale impurităţilor donoare: I - regiunea de conducţie extrinsecă; II - regiunea de epuizare a impurităţilor ; III - regiunea de conducţie intrinsecă.

În domeniul conducţiei intrinseci (regiunea III din figura 6.7), dacă se măsoară concentraţia purtătorilor de sarcină în funcţie de temperatură, atunci din reprezentarea grafică se poate determina lărgimea benzii energetice interzise. Într-adevăr, ţinând cont de relaţia (6.4.12), putem scrie relaţia,

$$\ln\left(\frac{n_i}{T^{3/2}}\right) = C - \frac{E_{go}}{2k} \cdot \frac{1}{T} \quad ,$$

unde C este o constantă care nu depinde de temperatură. Din panta dreptei $\ln(n/T^{3/4}) = f(1/T)$, care se poate scrie sub forma,

$$tg\,\varphi = -\frac{E_{go}}{2k} \quad ,$$

se poate determina lărgimea benzii energetice interzise E_{go} .

Dependenţa nivelului Fermi de temperatură în cazul unui semiconductor cu un singur tip de impurităţi (donoare sau acceptoare) este ilustrată în figura 6.8. Din această figură remarcăm că, pe măsură ce concentraţia donorilor creşte, nivelul Fermi se apropie tot mai mult de banda de conducţie deoarece concentraţia electronilor din banda de conducţie creşte. La concentraţii mai mari ale donorilor nivelul Fermi se apropie mai mult de banda de conducţie. Ţinând cont de relaţia (6.6.9), care exprimă dependenţa nivelului Fermi de temperatură, valoarea maximă a nivelului Fermi se află din condiţia,

$$\frac{dF}{dT} = \frac{k}{2} \cdot \ln \frac{N_D}{gN_c} + \frac{kT}{2} \cdot \left[-\frac{1}{N_c} \cdot \frac{dN_c}{dT} \right] = 0 \quad ,$$

sau,

$$\ln \frac{N_D}{gN_c} - \frac{T}{N_c} \cdot \frac{dN_c}{dT} = 0 \quad . \qquad (6.6.14)$$

Din (6.3.5) rezultă imediat,

$$\frac{dN_c}{dT} = \frac{3}{2} \cdot \frac{N_c}{T} \quad . \qquad (6.6.15)$$

Dacă notăm cu T_m temperatura la care nivelul Fermi atinge valoarea maximă atunci, după ce introducem (6.6.15) în (6.6.14), obţinem

$$N_c = \frac{N_D}{g\sqrt{e^3}} = 2 \cdot \left[\frac{2\pi m^*_{dn} k T_m}{h^2} \right] ,$$

de unde rezultă,

$$T_m = \frac{h^2}{2\pi m_o k e} \cdot \frac{m_o}{m^*_{dn}} \cdot \left[\frac{N_D}{2g} \right]^{2/3} \quad . \qquad (6.6.16)$$

Dacă introducem valorile constantelor h, k, g, şi exprimăm concentraţia donorilor în cm^{-3} atunci din (6.6.16) rezultă,

$$T_m = 8{,}11 \cdot \frac{m_o}{m^*_{dn}} \cdot \left[\frac{N_D}{10^{18}} \right]^{2/3} \quad . \qquad (6.6.17)$$

Cum $(N_D/gN_c) = e^{3/2}$, pentru valoarea maximă a nivelului Fermi avem,

$$F_{max} = F(T_m) = \frac{E_c + E_D}{2} + \frac{kT_m}{2} \cdot \ln\frac{N_D}{gN_c} = \frac{E_c + E_D}{2} + \frac{3}{4} \cdot kT_m \quad . \qquad (6.6.18)$$

Introducând (6.6.17) în (6.6.18), obţinem

$$F_{max} = \frac{E_c + E_D}{2} + 5{,}24 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{m_o}{m_{dn}} \cdot \left[\frac{N_D}{10^{18}}\right]^{2/3} \quad , \qquad (6.6.19)$$

unde energia este exprimată în *eV*.

Dacă temperatura creşte în continuare atunci nivelul Fermi coboară şi la o anumită temperatură poate intersecta nivelul energetic al donorilor, adică $F = E_D$. În aceste condiţii nivelul impurităţilor este ocupat cu $\frac{2}{3} \cdot N_D$ electroni iar în banda de conducţie se află $n_o = \frac{1}{3} \cdot N_D$ electroni liberi. La temperaturi mai ridicate, nivelul Fermi continuă să coboare faţă de banda de conducţie iar semiconductorul intră în regim de epuizare şi concentraţia electronilor rămâne constantă. Dacă temperatura creşte mai departe, atunci începe să crească şi concentraţia golurilor iar concentraţia electronilor rămâne practic constantă. În aceste condiţii nivelul Fermi se apropie de nivelul Fermi intrinsec şi are o comportare similară cu a acestuia în funcţie de temperatură (fig. 6.8).

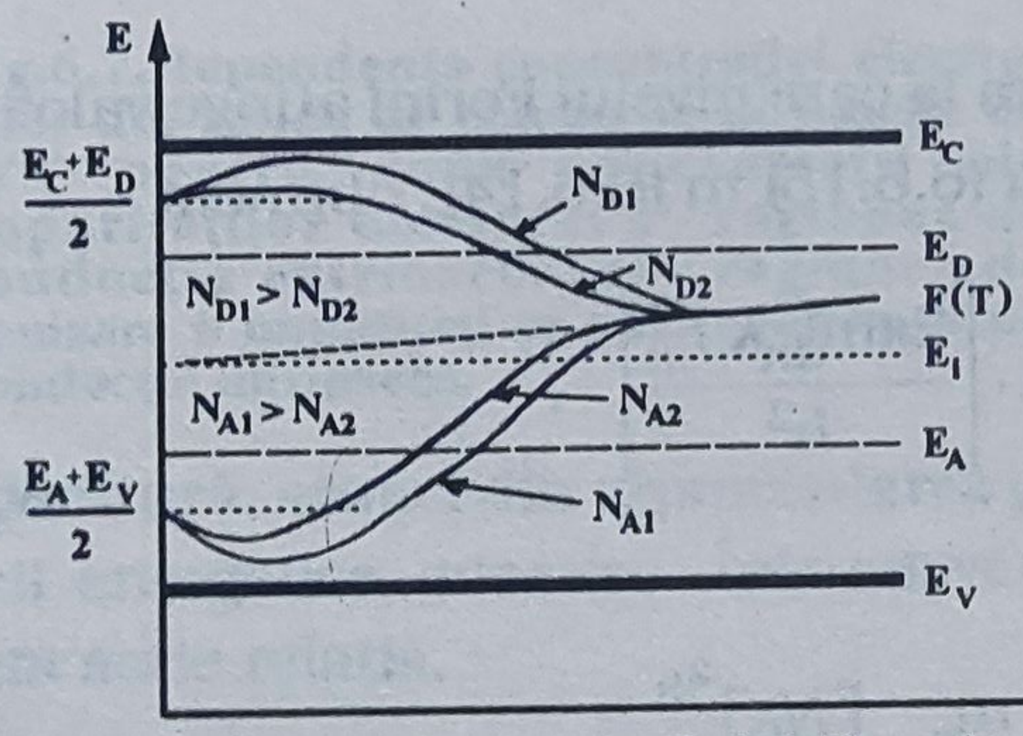


Fig.6.8.Dependenţa nivelului Fermi de tempertatură într-un semiconductor cu impurităţi (donoare sau acceptoare), de un singur tip, pentru câte două concentraţii diferite.

Temperatura de tranziţie a semiconductorului de la starea de epuizare a impurităţilor la starea de conducţie intrinsecă depinde de lărgimea benzii energetice interzise, densităţile de stări din banda de conducţie şi banda de valenţă şi de concentraţia impurităţilor donoare. Într-adevăr, dacă apreciem că trecerea

de la starea de epuizare la cea de conducţie intrinsecă are loc când $p_o = N_D$ (şi deci, $n_o = 2\,N_D$), atunci temperatura de tranziţie T_t se poate determina cu ajutorul ecuaţiei,

$$p_o n_o = n_i^2 = 2N_D = N_c\,N_v \cdot e^{-\frac{E_g}{kT_1}} \quad ,$$

de unde rezultă,

$$T_t = \frac{E_g}{k \cdot \ln \frac{N_c(T_t)\,N_v(T_t)}{2N_D^2}} \quad . \qquad (6.6.20)$$

De exemplu, în cazul Si avem $E_g = 1,1eV$ şi dacă introducem constantele $h = 6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}\,J/K$ şi considerăm $m^*_{dn} = m^*_{dp} = m_o = 9,1 \cdot 10^{-31}\,Kg$ în expresiile pentru densităţile efective de stări, atunci temperatura efectivă de tranziţie se poate determina din ecuaţia,

$$T_t = \frac{4254,98}{33,055 - \frac{2}{3} \cdot \ln N_D + \ln T_t} \quad . \qquad (6.6.21)$$

Dacă concentraţiile donorilor au valorile:

$$N_{D1} = 10^{13} cm^{-3}\ ,\ N_{D2} = 10^{15}\,cm^{-3} \text{ şi } N_{D3} = 10^{17}\,cm^{-3} \quad ,$$

atunci temperaturile de tranziţie corespunzătoare vor fi :

$$T_{t1} = 427,75K\ ,\ T_{t2} = 590,94K \text{ şi } T_{t3} = 928,59K \quad .$$

Toate raţionamentele prezentate mai sus în legătură cu dependenţa de temperatură a concentraţiei electronilor şi a nivelului Fermi într-un semiconductor cu impurităţi donoare se pot foarte uşor aplica şi la semiconductorul cu impurităţi acceptoare. Într-adevăr, dacă $N_D = 0$, atunci ecuaţia de neutralitate (6.5.13) se poate scrie sub forma,

$$p_o = n_o + N_A^- \,. \qquad (6.6.22)$$

La temperaturi coborâte, când $n_o << N_A^-$, pentru concentraţia golurilor obţinem,

$$p_o = \frac{2N_A}{1 + \left[1 + \frac{4gN_A}{N_v} \cdot e^{\frac{E_A - E_v}{kT}}\right]^{1/2}} , \qquad (6.6.23)$$

iar dacă,

$$\frac{4gN_A}{N_v} \cdot e^{\frac{E_A - E_v}{kT}} >> 1 ,$$

atunci,

$$p_o = \left(\frac{N_A N_v}{2}\right)^{1/2} \cdot e^{\frac{E_A - E_v}{kT}} , \qquad (6.6.24)$$

iar nivelul Fermi va fi dat de relaţia,

$$F = \frac{E_A + E_v}{2} - \frac{kT}{2} \cdot \ln \frac{N_A}{2N_v} . \qquad (6.6.25)$$

Pentru temperaturi ceva mai ridicate, când este satisfăcută inegalitatea,

$$\frac{4gN_A}{N_v} \cdot e^{\frac{E_A - E_v}{kT}} << 1 ,$$

concentraţia golurilor va fi dată de relaţia,

$$p_o = N_A = N_v \cdot e^{\frac{F - E_v}{kT}} , \qquad (6.6.27)$$

iar semiconductorul cu impurităţi acceptoare se află în regim de epuizare. În aceste condiţii dependenţa nivelului Fermi de temperatură este descrisă de relaţia,

$$F = E_v + kT \cdot \ln \frac{N_v}{N_A} . \qquad (6.6.28)$$

Dependenţa de temperatură a nivelului Fermi într-un semiconductor cu un singur tip de acceptori nu va fi simetrică faţă de nivelul Fermi intrinsec în raport cu dependenţa nivelului de temperatură într-un semiconductor cu donori. Această particularitate se explică prin faptul că la temperaturi ridicate semiconductorul intră în regim de

conducţie intrinsecă iar nivelul Fermi, indiferent de natura impurităţilor, va avea cu temperatura o comportare specifică dependenţei nivelului Fermi de temperatură într-un semiconductor intrinsec.

Mai notăm faptul că dependenţa de temperatură a concentraţiei golurilor într-un semiconductor cu acceptori este similară cu dependenţa de temperatură a concentraţiei electronilor dintr-un semiconductor dopat cu impurităţi donoare (fig. 6.7).

6.7. SEMICONDUCTORII CU IMPURITĂŢI DONOARE ŞI ACCEPTOARE.

Să analizăm mai departe cazul general când semiconductorul conţine atât impurităţi donoare cât şi acceptoare. Într-un astfel de semiconductor apare *fenomenul de compensare*, care poate influenţa substanţial concentraţia purtătorilor de sarcină liberi în domeniul conducţiei extrinseci.

Pentru a înţelege fenomenul de compensare reciprocă a donorilor şi acceptorilor să considerăm un semiconductor în care concentraţiile donorilor şi acceptorilor sunt N_D şi respectiv, N_A, iar pentru simplitate vom presupune că $T = 0$. În aceste condiţii electronii vor ocupa nivelele energetice cele mai coborâte. Astfel, banda de valenţă va fi complet ocupată cu electroni, banda de conducţie va fi complet liberă iar stările acceptoare libere vor fi ocupate cu electronii proveniţi de la impurităţile donoare. Mai departe distingem trei cazuri:

• (a) $N_D = N_A$.

În aceste condiţii toţi donorii şi acceptorii sunt ionizaţi iar concentraţiile lor sunt egale, adică $N_A^- = N_D^+ = N_D = N_A$. Aceasta este situaţia în care se realizează *fenomenul de compensare totală*. Atât în banda de valenţă cât şi în banda de conducţie nu există purtători de sarcină liberi. Dacă temperatura creşte atunci electronii de pe nivelele acceptoare pot fi excitaţi pe nivelele donoare şi de aici în banda de conducţie. Energia medie de activare a purtătorilor de sarcină liberi este egală cu distanţa energetică dintre nivelul donor şi cel acceptor şi cum aceste nivele sunt apropiate de banda de conducţie şi respectiv, de banda de valenţă, rezultă că într-un astfel de semiconductor concentraţiile

purtătorilor de sarcină au o comportare, în funcţie de temperatură, similară cu cea pe care o găsim la semiconductorii intrinseci.

• (b) $N_D > N_A$.

Dacă concentraţia donorilor este mai mare decât concentraţia acceptorilor atunci, la $T = 0$, toate nivelele acceptoare vor fi ocupate cu electronii proveniţi de la donori ($N_A = N_A^-$), iar concentraţia nivelelor donoare ocupate cu electroni va fi $N_D^o = N_D - N_A$. În acest caz se spune că avem un semiconductor cu donori, *parţial compensat*. La $T \neq 0$ o parte din electronii de pe nivelele N_D^o pot trece în banda de conducţie şi deci semiconductorul va avea o conducţie electronică. Dacă temperatura creşte în continuare atunci la un moment dat poate avea loc o excitare termică a electronilor de pe nivelele acceptoare în banda de conducţie. Şi în acest domeniu de temperaturi semiconductorul are tot o conducţie electronică. Numai la temperaturi mai ridicate, când concentraţiile purtătorilor de sarcină rezultaţi prin generare termică intrinsecă sunt mai mari decât concentraţiile donorilor sau acceptorilor, semiconductorul poate intra în regim de conducţie intrinsecă.

Ecuaţia de neutralitate electrică în acest caz (acceptorii complet compensaţi iar donorii parţial ionizaţi) va avea forma,

$$n_o + N_A = p_o + N_D^+ \quad , \tag{6.7.1}$$

Să presupunem, în continuare, că ne aflăm în domeniul temperaturilor unde predomină conducţia extrinsecă iar generarea termică intrinsecă se poate neglija. În acest domeniu de temperaturi $p_o << n_o, N_A, N_D^+$, iar ecuaţia de neutralitate (6.7.1) se poate scrie sub forma,

$$N_C F_{1/2}\left(\frac{F - E_C}{kT}\right) + N_A = \frac{N_D}{1 + g \cdot e^{\frac{F - E_D}{kT}}} \quad . \tag{6.7.2}$$

Dacă analizăm această ecuaţie în cazul semiconductorului nedegenerat, când concentraţia electronilor se poate exprima sub forma,

$$n_o = N_C \cdot e^{-\frac{E_C - F}{kT}} \quad , \tag{6.7.3}$$

atunci, făcând notaţia,

$$Z = e^{-\frac{E_c - F}{kT}}, \tag{6.7.4}$$

ecuaţia (6.7.2) se poate scrie sub forma,

$$Z N_c + N_A = \frac{N_D}{1 + g \cdot Z \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}}}$$

de unde rezultă,

$$Z = \frac{2\,(N_D - N_A)/N_c}{1 + \frac{gN_A}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}} + \left[\left(1 + \frac{gN_A}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}}\right)^2 + \frac{4g\,(N_D - N_A)}{N_c} e^{\frac{E_c - E_D}{kT}}\right]^{1/2}}. \tag{6.7.5}$$

Din (6.7.3), (6.7.4) şi (6.7.5), pentru concentraţia electronilor, obţinem expresia,

$$n_o = \frac{2\,(N_D - N_A)}{1 + \frac{gN_A}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}} + \left[\left(1 + \frac{gN_A}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}}\right)^2 + \frac{4g\,(N_D - N_A)}{N_c} e^{\frac{E_c - E_D}{kT}}\right]^{1/2}}. \tag{6.7.6}$$

iar pentru nivelul Fermi expresia,

$$F = E_c + kT \ln \left\{ \frac{2\,(N_D - N_A)/N_c}{1 + \frac{gN_A}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}} + \left[\left(1 + \frac{gN_A}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}}\right)^2 + \frac{4g\,(N_D - N_A)}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}}\right]^{1/2}} \right\}. \tag{6.7.7}$$

Expresiile (6.7.6) şi (6.7.7) sunt destul de generale iar în continuare vom analiza câteva cazuri particulare.

În primul rând trebuie observat faptul că dacă concentraţia acceptorilor care compensează donorii tinde la zero atunci formula (6.7.6) se transformă în formula (6.6.4), obţinută pentru un semiconductor care conţine numai donori.

La $T = 0$ concentraţia nivelelor donoare ocupate cu electroni va fi $N_D' = N_D - N_A$. Mărimea N_D' se numeşte *concentraţie efectivă a donorilor*. În aceste condiţii atât în banda de conducţie cât şi în banda de valenţă nu există purtători de sarcină liberi. Dacă temperatura creşte, atunci electronii de pe nivelele donoare N_D', pot fi excitaţi în banda de conducţie. Pentru un nivel de compensare slab ($N_A << N_D$) există un interval de temperaturi în care este satisfăcută inegalitatea,

$$n_o << N_A << N_D \quad .$$

În aceste condiţii sunt satisfăcute inegalităţile,

$$\frac{gN_A}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}} >> 1 \quad şi \quad \frac{4g(N_D - N_A)}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}} << \left[\frac{gN_A}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}}\right]^2 ,$$

iar formula (6.7.6) se reduce la,

$$n_o = \frac{N_c(N_D - N_A)}{gN_A} \cdot e^{-\frac{E_c - E_D}{kT}} \quad . \tag{6.7.8}$$

Comparând (6.7.3) cu (6.7.8), pentru nivelul Fermi obţinem expresia,

$$F = E_D + kT \ln \frac{N_D - N_A}{gN_A} \quad . \tag{6.7.9}$$

Dacă temperatura creşte atunci va creşte şi concentraţia electronilor din banda de conducţie, proveniţi de pe nivelele donoare N_D'. Pentru un anumit interval de temperaturi vom avea,

$$N_A << n_o << N_D \quad ,$$

şi deci vor fi satisfăcute inegalităţile,

$$\frac{gN_A}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}} << 1 << \frac{4g(N_D - N_A)}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_D}{kT}} \quad .$$

În aceste condiţii, aşa cum rezultă din (6.7.6), concentraţia electronilor va fi,

$$n_o = \left[\frac{N_c(N_D - N_A)}{g}\right]^{1/2} \cdot e^{-\frac{E_c - E_D}{2kT}} \quad . \tag{6.7.10}$$

Din (6.7.10) şi (6.7.3), pentru nivelul Fermi se obţine imediat expresia,

$$F = \frac{E_c + E_D}{2} + \frac{kT}{4} \cdot \ln \frac{N_D - N_A}{gN_c} \quad . \tag{6.7.11}$$

Comparând formulele (6.7.8) şi (6.7.10) observăm că, la temperaturi coborâte, într-un semiconductor compensat, mărimea $\ln n_o$ variază cu $1/T$ de două ori mai repede. Într-adevăr din (6.7.8) şi (6.7.10) rezultă imediat,

$$\ln n_o = \ln \frac{N_c (N_D - N_A)}{gN_A} - \frac{E_c - E_D}{k} \cdot \frac{1}{T}; \quad n_o << N_A << N_D \quad , \tag{6.7.12a}$$

şi,

$$\ln n_o = \ln \left[\frac{N_c (N_D - N_A)}{g} \right]^{1/2} - \frac{E_c - E_D}{2k} \cdot \frac{1}{T}; \quad N_A << n_o << N_D \, . \tag{6.7.12b}$$

Regiunea de tranziţie de la formula (6.7.8) la formula (6.7.10) se află în domeniul temperaturilor pentru care $n_o \approx N_A$. În cazul unui nivel mai mare de compensare, adică pentru valori mai mari ale concentraţiei acceptorilor, domeniul temperaturilor în care este valabilă formula (6.7.10) poate să dispară. În figura 6.9 este reprezentată dependenţa de temperatură a nivelului Fermi într-un semiconductor cu impurităţi donoare şi acceptoare. Curbele din această figură sunt calculate cu ajutorul formulei generale (6.7.7) pentru diferite nivele de compensare: curba 1 corespunde unui semiconductor care conţine numai impurităţi donoare în timp ce curbele 2 şi 3 corespund semiconductorilor cu compensare slabă

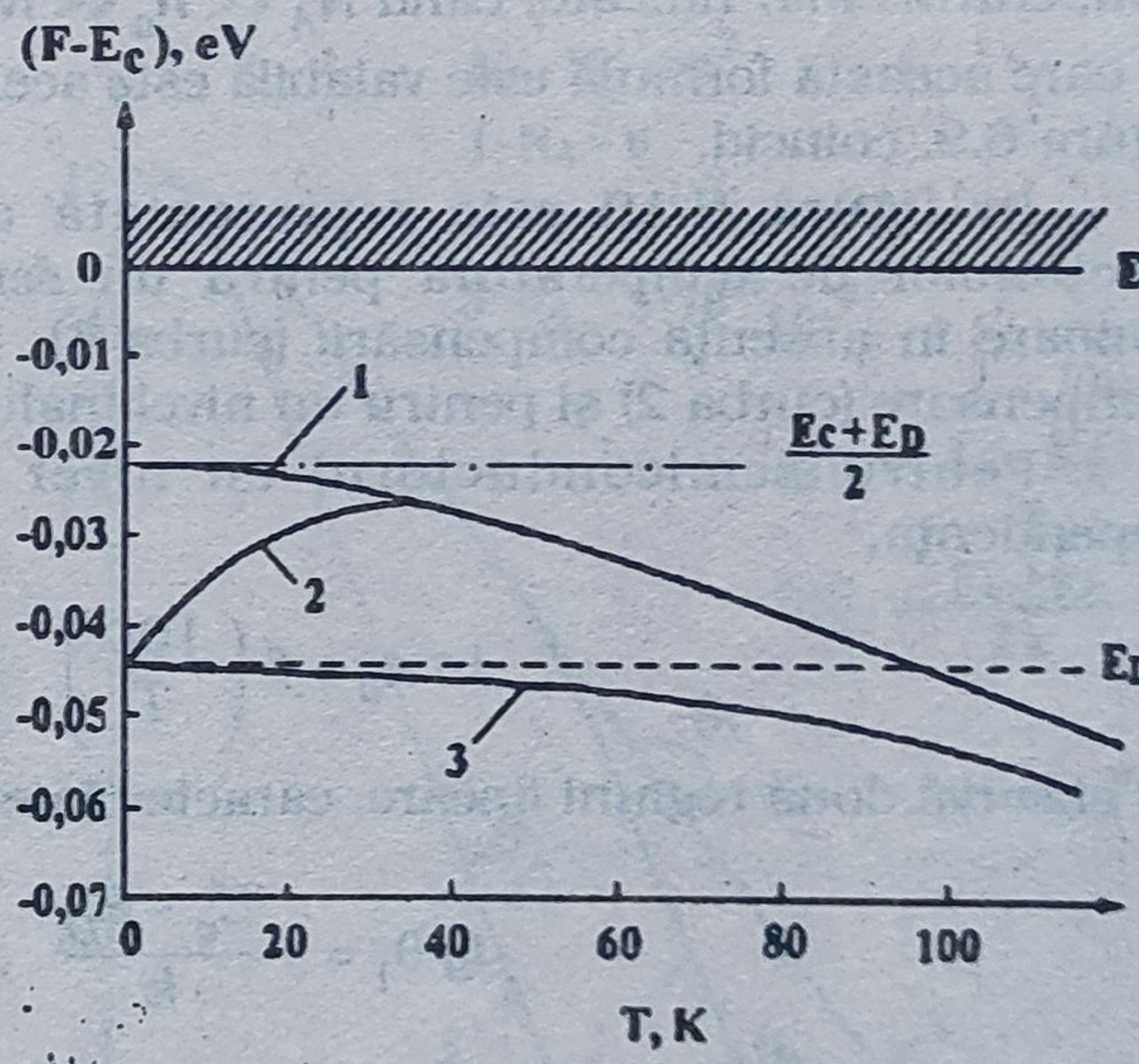


Fig . 6.9. Dependenţa nivelului Fermi de temperatură într-un semiconductor cu donori pentru diferite grade de compensare cu acceptori. Curbele sunt calculate cu ajutorul relaţiei (6.7.7) pentru $N_D = 10^{17} cm^{-3}$ $E_D = E_C - 0{,}044 eV$ şi $m_{dn} = 1{,}08 m_o$: 1 - absenţa compensării; 2 - compensare slabă; 3 - compensare puternică.

($N_A << N_D$) şi respectiv, înaltă ($N_A \leq N_D$). Comportarea curbelor 2 din figura 6.9, la temperaturi coborâte, este descrisă de formula (6.7.9) din care observăm că pentru nivelele slabe de compensare, când

$$N_A < \frac{N_D}{1+g} \quad ,$$

nivelul Fermi creşte faţă de E_D trece printr-un maxim şi apoi coboară cu creşterea temperaturii în timp ce pentru,

$$N_D \geq N_A > \frac{N_D}{1+g} \quad ,$$

adică la nivele înalte de compensare, scade tot timpul. Remarcăm faptul că o concentraţie foarte mică de impurităţi compensatoare face ca nivelul Fermi să se deplaseze, la $T = 0$, din punctul $\frac{E_c + E_D}{2}$ în punctul E_D .

Formula (6.7.11), care descrie dependenţa nivelului Fermi de temperatură într-un semiconductor compensat este valabilă numai la temperaturi mai ridicate, când $N_A << n_o << N_D$. Domeniul de temperaturi în care această formulă este valabilă este acela în care curbele 1 şi 2, din figura 6.9, coincid.

În figura 6.10 este reprezentată dependenţa concentraţiei electronilor de temperatură pentru un semiconductor cu impurităţi donoare în absenţa compensării (curba 1), în cazul unui nivel slab de compensare (curba 2) şi pentru un nivel înalt de compensare (curba 3).

Pentru semiconductorul cu nivel slab de compensare în dependenţa,

$$\ln n_o = f\left(\frac{100}{T}\right) \quad ,$$

se observă două regiuni lineare, caracterizate prin pantele,

$$tg\,\theta_1 = -\frac{E_c - E_D}{k} \quad ,$$

la temperaturi scăzute şi,

$$tg\,\theta_2 = -\frac{E_c - E_D}{2k} \quad ,$$

la temperaturi ceva mai ridicate. La un nivel de compensare suficient de înalt (curba 3), regiunea caracterizată prin panta $tg\,\theta_1$ dispare practic.

Comportarea concentraţiei purtătorilor de sarcină într-un semiconductor parţial compensat, la temperaturi înalte, când se realizează regimul de conducţie intrinsecă, este asemănătoare cu comportarea care are loc într-un semiconductor care conţine numai impurităţi donoare.

• (c) $N_A \geq N_D$.

În acest caz se spune că avem un semiconductor cu impurităţi acceptoare care sunt parţial sau total compensate cu impurităţi donoare. Analiza concentraţiei purtătorilor de sarcină în acest caz este absolut similară cu cea făcută anterior pentru un semiconductor dopat cu impurităţi donoare şi care sunt parţial sau total compensate cu impurităţi acceptoare cu deosebirea că mărimile E_D şi N_c sunt schimbate cu E_A şi N_v, iar mărimile ($N_D - N_A$) şi N_D sunt înlocuite cu ($N_A - N_D$) şi respectiv, N_A. În afară de aceste observaţii, când sunt efectuate calculele trebuie ţinut cont de faptul că factorul g are altă valoare pentru distribuţia electronilor pe nivelele acceptoare în comparaţie cu distribuţia pe stările donoare.

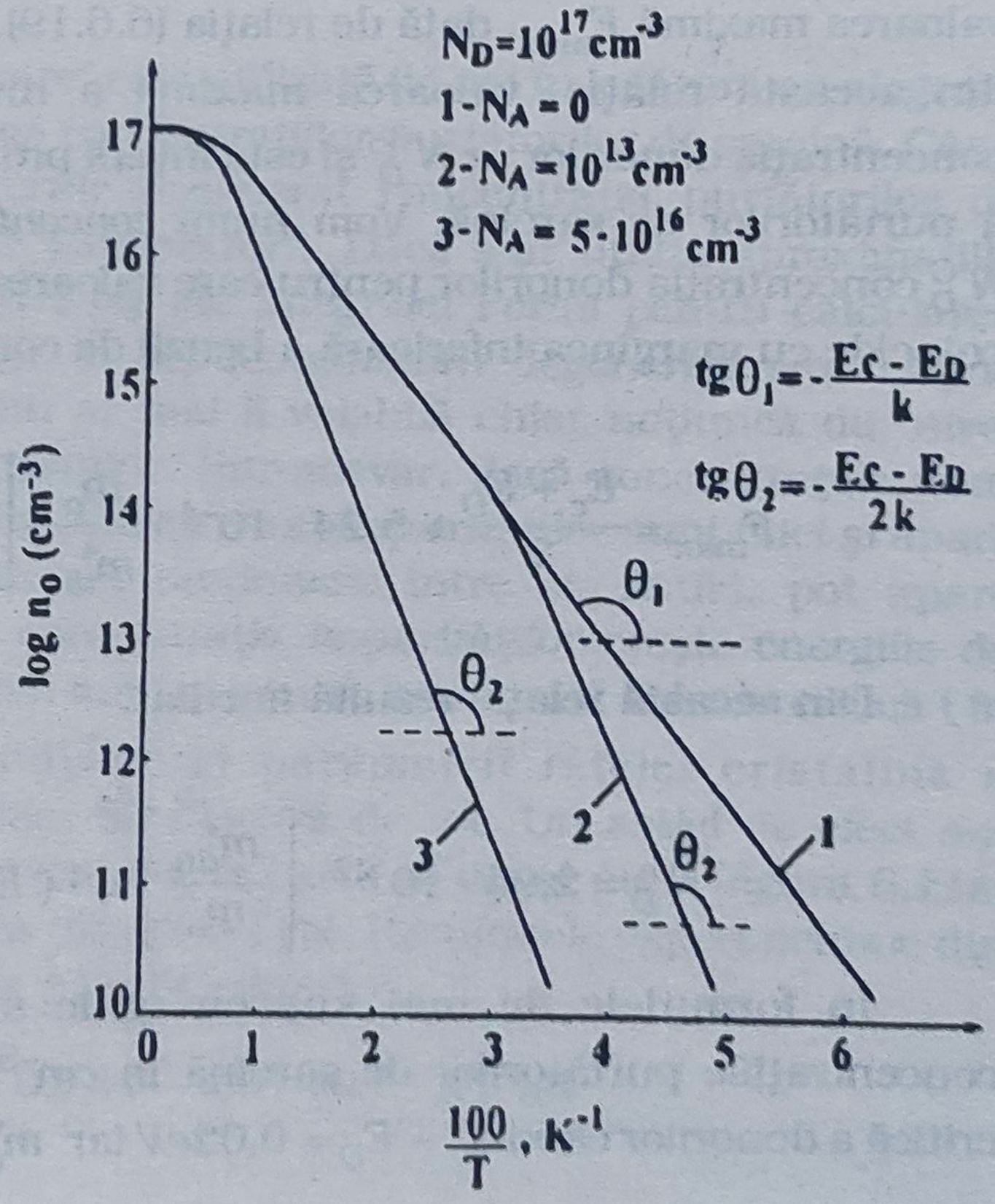


Fig. 6.10. Dependenţa concentraţiei electronilor de temperatură într-un semiconductor cu donori. Curbele sunt calculate cu formula (6.7.6) şi datele din figura (6.9).

6.8. SEMICONDUCTORII DEGENERAŢI.

Într-un paragraf anterior noi am definit semiconductorul degenerat ca fiind semiconductorul în care nivelul Fermi se află în banda interzisă la o distanţă energetică faţă de marginea inferioară a benzii de conducţie (sau de valenţă) mai mică decât $5kT$. În aceste condiţii concentraţia electronilor liberi (sau a golurilor libere) în semiconductor este mare, nu depinde practic de temperatură iar distribuţia purtătorilor de sarcină pe stările energetice este descrisă de statistica Fermi-Dirac. Să arătăm în continuare că starea de degenerare a unui semiconductor se realizează în condiţiile în care acest semiconductor este puternic dopat cu un anumit tip de impurităţi (donoare sau acceptoare).

Se considerăm cazul unui semiconductor dopat cu donori. Raţionamentele sunt absolut similare şi pentru semiconductorii cu impurităţi acceptoare. Aşa cum s-a arătat în paragraful 6.6, nivelul Fermi într-un semiconductor cu donori se apropie de banda de conducţie odată cu creşterea temperaturii şi că la o anumită temperatură T_m , atinge valoarea maximă F_{max}, dată de relaţia (6.6.19). Aşa cum se poate observa din această relaţie, valoarea maximă a nivelului Fermi depinde de concentraţia donorilor ca $N_D^{2/3}$ şi este invers proportională cu masa efectivă a purtătorilor de sarcină. Vom numi *concentraţie critică de degenerare* N_D^C concentraţia donorilor pentru care valoarea maximă a nivelului Fermi coincide cu marginea inferioară a benzii de conducţie, adică

$$F_{max} = \frac{E_c + E_D}{2} + 5{,}24 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{m_o}{m^*_{dn}} \cdot \left[\frac{N_D^c}{10^{18}} \right]^{2/3} = E_c \,. \qquad (6.8.1)$$

Din această relaţie rezultă imediat,

$$N_D^c = 2{,}95 \cdot 10^{22} \cdot \left[\frac{m^*_{dn}}{m_o} \right]^{3/2} \cdot (E_c - E_D)^{3/2} \,. \qquad (6.8.2)$$

În formulele de mai sus energiile sunt exprimate în eV iar concentraţiile purtătorilor de sarcină în cm^{-3}. Să evaluăm concentraţia critică a donorilor când $E_c - E_D = 0{,}02eV$ iar $m^*_{dn} = m_o$. Introducând aceste

valori în (6.8.2) rezultă $N_D^c = 8{,}34 \cdot 10^{18} cm^{-3}$. Dacă $m_{dn}^* = 0{,}3\, m_o$,iar $E_c - E_D = 0{,}01 eV$, atunci concentraţia critică va fi $N_D^c = 4{,}847 \cdot 10^{18} cm^{-3}$. Din aceste evaluări simple rezultă că atât masa efectivă a purtătorilor de sarcină cât şi energia de ionizare a impurităţilor determină în mod substanţial concentraţia critică de degenerare. În cazul compuşilor semiconductori din grupa $A^{III}B^{V}$ concentraţia critică de degenerare poate fi mult mai mică decât $10^{19} cm^{-3}$. Într-adevăr dacă luăm, de exemplu, cazul InSb, pentru $E_c - E_D = 0{,}0001 eV$ iar $m_{dn}^* = 0{,}13 m_o$ se obţine $N_D^c = 4{,}37$ $10^{13} cm^{-3}$, valoare care se observă experimental.

Dependenţa concentraţiei critice de degenerare de masa efectivă a purtătorilor de sarcină se poate explica dacă ţinem cont de legătura dintre această mărime şi densitatea efectivă de stări. Într-adevăr, dacă masa efectivă a purtătorilor de sarcină este mică, atunci va fi mică şi densitatea efectivă de stări. În aceste condiţii benzile energetice cu densităţi efective de stări mai mici vor fi ocupate mai rapid cu purtătorii de sarcină liberi şi deci degenerarea se va realiza pentru concentraţii mai mici ale impurităţilor.

Noţiunea de "degenerare" este utilizată de noi în legătură cu alegerea formulelor pentru calcularea concentraţiilor purtătorilor de sarcină. Când gazul electronic este puternic degenerat concentraţia purtătorilor de sarcină nu mai depinde de temperatură. Dacă s-ar utiliza aproximaţiile asimptotice (6.3.13) sau (6.3.16) ale integralei Fermi pentru calcularea concentraţiilor impurităţilor în semiconductorii degeneraţi s-ar obţine valori atât de mari încât nu ar mai fi valabilă chiar noţiunea de "nivel energetic discret" al impurităţilor. Într-adevăr, dacă concentraţiile sunt mari atunci distanţele medii dintre atomii impurităţilor sunt mici şi apare posibilitatea ca aceştia să interacţioneze între ei. Astfel, pot apare fenomene fizice noi. Dacă concentraţia impurităţilor creşte energiile de ionizare E_D şi E_A scad tot mai mult şi pentru o anumită valoare critică (în funcţie de tipul impurităţilor şi parametrii reţelei cristaline a semiconductorului), pot chiar să dispară de tot. Un astfel de efect s-a observat experimental, de exemplu, în cazul Si dopat cu B (figura 6.11a) sau în cazul Ge dopat cu As (figura 6.11b). Rezultatele experimentale din figura 6.11 sunt descrise de relaţiile empirice,

$$E_A - E_v = 0{,}084 - 4{,}3 \cdot 10^{-8} \cdot N_A^{1/3}, eV$$

în cazul Si dopat cu B şi,

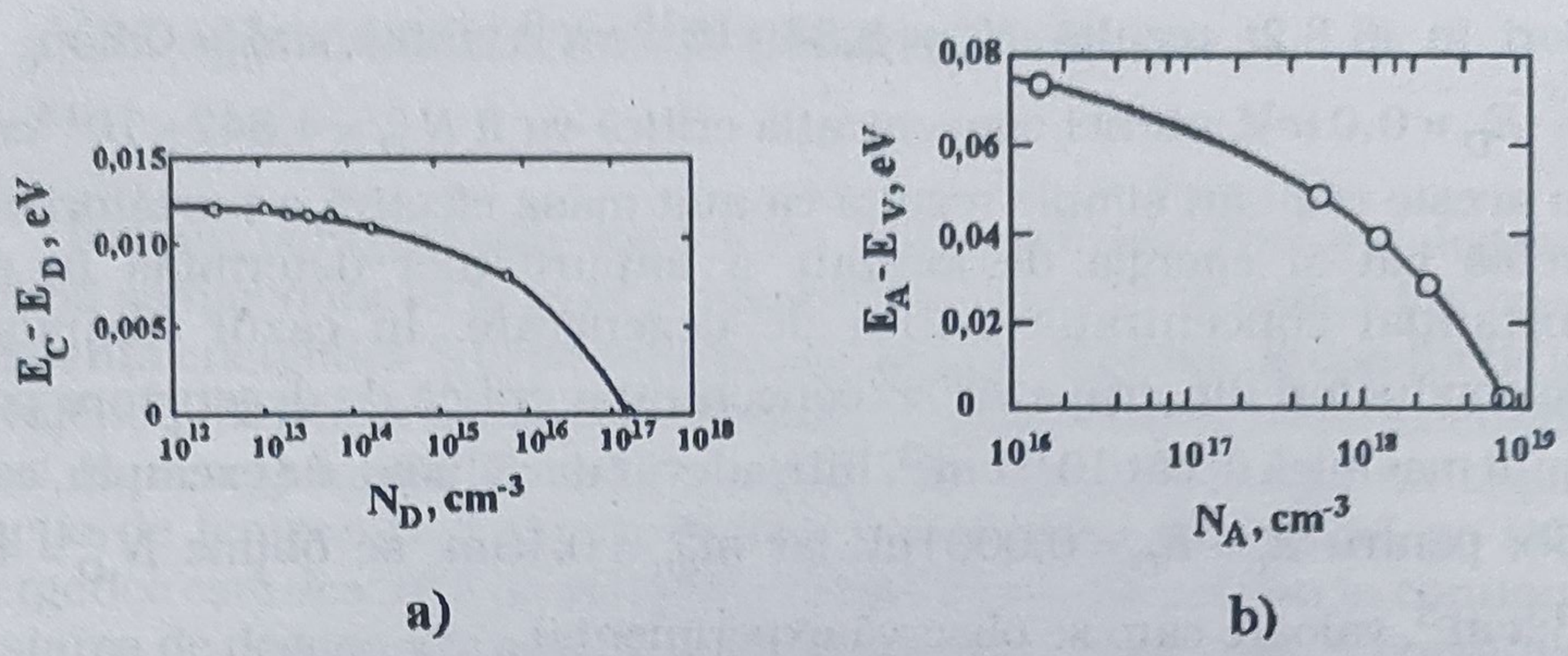


Fig.6.11. Dependenţa energiei de ionizare a donorilor în Ge (a) şi a acceptorilor în Si (b) în funcţie de concentraţiile impurităţilor.

$$E_c - E_D = 0{,}0125 - 2{,}35 \cdot 10^{-8} \cdot N_D^{1/3}, eV$$

în cazul Ge dopat cu As. Astfel, pentru Si, $E_A = E_v$, când $N_A \cong 7{,}45 \cdot 10^{18} cm^{-3}$, iar pentru Ge, $E_c = E_D$, când $N_D \cong 1{,}5 \cdot 10^{17} cm^{-3}$.

Până în prezent nu este încă clarificat mecanismul intim de diminuare a energiei de ionizare odată cu creşterea concentraţiei impurităţilor. Principalele idei care stau la baza unor lucrări ce au ca scop explicarea acestui efect sunt următoarele:

- (a) diminuarea energiei de ionizare prin efectul de ecranare de către purtătorii de sarcină liberi a interacţiunii coulombiene dintre ionii impurităţilor şi electronii legaţi de acestea;
- (b) la concentraţii mari ale impurităţilor are loc suprapunerea funcţiilor de undă iar nivelul energetic discret se desface într-o *bandă energetică a impurităţilor*. Mecanismul de formare a benzilor energetice a impurităţilor este similar cu cel al formării benzilor energetice principale din semiconductor. Cu cât concentraţia impurităţilor este mai mare cu atât şi aceste benzi vor fi mai largi şi, la un moment dat, se pot reuni cu banda de conducţie în cazul impurităţilor donoare sau cu banda de valenţă (în cazul impurităţilor acceptoare) (fig. 6.12);
- (c) dispunerea haotică cât şi fluctuaţiile concentraţiei impurităţilor pot influenţa substanţial densitatea de stări din banda energetică interzisă a semiconductorului. Calculele teoretice efectuate în acest scop arată că densitatea de stări este diferită de zero în toată regiunea benzii energetice interzise şi că scade rapid de la marginea inferioară a benzii de valenţă spre

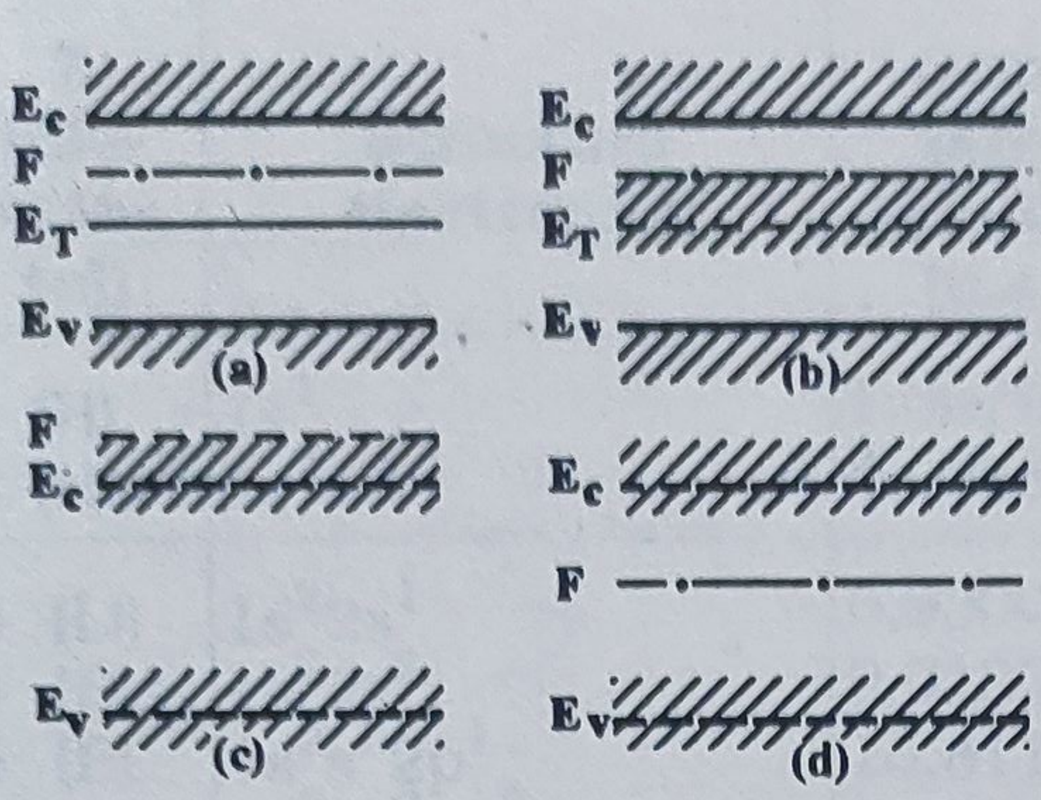


Fig.6.12. Spectrul energetic al unui semiconductor cu donori în funcţie de nivelul de dopare (regiunea haşurată reprezintă regiunea de energii permise). (a) - Nivel slab de dopare. Nivelul energetic E_T al impurităţilor este discret. (b) - Nivel intermediar de dopare. Prin linie întreruptă este marcată poziţia fostului nivel discret E_T care acum s-a transformat în bandă energetică de impurităţi. (c) - Nivel ridicat de dopare. Prin linii întrerupte sunt marcate fostele limite ale benzii de conducţie şi respectiv, ale benzii de valenţă. (d) - Nivel ridicat de dopare atât cu donori cât şi cu acceptori.

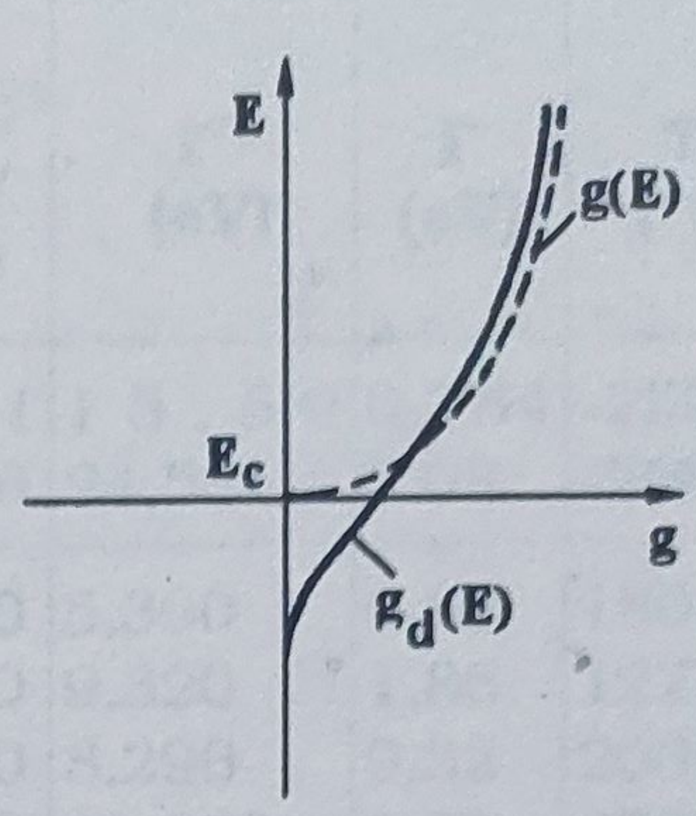


Fig.6.13. Reprezentarea schematică a densităţii de stări într-un semiconductor pur $(g(E))$ şi într-un semiconductor dopat puternic cu impurităţi donoare $(g_d(E))$.

mijlocul benzii energetice interzise. În figura 6.13 este ilustrată formare *"cozilor de stări"* $g_d(E)$ într-un semiconductor puternic dopat cu donori.

Semiconductorii degeneraţi au aplicaţii numeroase în realizarea unor dispozitive electronice ca diodele tunel sau Zener cât şi pentru realizarea unor dispozitive optoelectronice ca diodele luminescente sau diodele laser.

Analiza caracteristicii curent-tensiune a diodelor tunel permite să se determine experimental forma *"cozilor de stări"* pentru funcţia densităţii de stări.

Z (Elementul)	Structura electronică	Greutatea atomică (u.a.)	$\rho \cdot 10^3$ (kg/m^3)	I^+ (eV)	I^- (eV)	T_t (°C)
1 (H)	$1s^1$	1,007967	0,071	1 3 , 5 9	0,754	-259,2
2 (He)	$1s^2$	4,0026	0,126	24,58	0,08	-269,7
3 (Li)	$1s^2 2s^1$	6,9300	0,530	5,390	0,82	180,5
4 (Be)	$1s^2 2s^2$	9,0120	1,850	9,320	1,86	1277,0
5 (B)	$1s^2 s^2 2p^1$	10,8110	2,340	8,296	0,32	2030,0
6 (C)	$1s^2 2s^2 2p^2$	12,0110	2,260	11,260	1,20	3727,0
7 (N)	$1s^2 2s^2 2p^3$	14,0060	0,810	14,054	0,45	- 210,0
8 (O)	$1s^2 2s^2 2p^4$	15,9994	1,140	13,614	1,46	- 218,8
9 (F)	$1s^2 2s^2 2p^5$	18,9984	1,505	17,418	3,51	- 219,6
10 (Ne)	$1s^2 2s^2 p^6$	20,1830	1,200	21,559	-	- 248,6
11 (Na)	(Ne) $3s^1$	22,9898	0,97	5,138	0,47	97,8
12 (Mg)	(Ne) $3s^2$	24,3210	1,74	7,644	0,73	650,0
13 (Al)	(Ne) $3s^2 3p^1$	26,9850	2,70	5,984	0,50	660,0
14 (Si)	(Ne) $3s^2 3p^2$	28,0860	2,33	8,149	1,70	1410,0
15 (P)	(Ne) $3s^2 3p^3$	30,9738	1,82	10,550	0,85	44,2
16 (S)	(Ne) $3s^2 3p^4$	32,0640	2,07	10,357	2,20	119,0
17 (Cl)	(Ne) $3s^2 3p^5$	35,4530	1,56	13,010	3,82	- 101,0
18 (Ar)	(Ne) $3s^2 3p^6$	39,9480	1,40	15,755	-	- 189,4
19 (K)	(Ar) $4s^1$	39,1020	0,86	4,339	0,49	6,7
20 (Ca)	(Ar) $4s^2$	40,0800	1,55	6,111	1,10	838,0
21 (Sc)	(Ar) $3d^1 4s^2$	44,9560	3,00	6,560	2,40	1539,0
22 (Ti)	(Ar) $3d^2 4s^2$	47,9000	4,51	6,830	0,40	1668,0
23 (V)	(Ar) $3d^3 4s^2$	50,9420	6,10	6,740	0,80	1900,0
24 (Cr)	(Ar) $3d^5 4s^1$	51,9960	7,19	6,764	1,00	1875,0
25 (Mn)	(Ar) $3d^5 4s^2$	54,9380	7,43	7,432	-	1245,0
26 (Fe)	(Ar) $3d^6 4s^2$	55,8470	7,86	7,896	0,50	1536,0
27 (Co)	(Ar) $3d^7 4s^2$	58,9330	8,90	7,860	0,90	1495,0
28 (Ni)	(Ar) $3d^8 4s^2$	58,7100	8,90	7,648	1,30	1435,0
29 (Cu)	(Ar) $3d^{10} 4s^2$	63,5400	8,96	7,724	2,25	1083,0
30 (Zn)	(Ar) $3d^{10} 4s^2$	65,3700	7,14	9,391	1,36	419,5
31 (Ga)	(Ar) $3d^{10} 4s^2 4p^1$	69,7200	5,91	6,000	4,75	29,8
32 (Ge)	(Ar) $3d^{10} 4s^2 4p^2$	72,5900	5,32	7,880	4,06	937,4
33 (As)	(Ar) $3d^{10} 4s^2 4p^3$	74,9220	5,72	9,810	2,00	817,0
34 (Se)	(Ar) $3d^{10} 4s^2 4p^4$	78,9600	4,79	9,780	2,85	217,0

35 (Br)	(Ar) $3d^{10}4s^24p^5$	79,9090	3,12	11,840	3,45	- 7,2
36 (Kr)	(Ar) $3d^{10}4s^24p^6$	83,8000	2,60	13,996	-	- 157,3
37 (Rb)	(Kr) $5s^1$	85,4700	1,53	4,1760	0,27	38,9
38 (Sr)	(Kr) $5s^2$	87,6200	2,60	5,6920	1,49	768,0
39 (Y)	(Kr) $4d^15s^2$	88,9050	4,47	6,3800	0,30	1509,0
40 (Zr)	(Kr) $4d^25s^2$	91,2200	6,49	6,8350	0,80	1852,0
41 (Nb)	(Kr) $4d^45s^1$	93,9060	8,40	6,8800	1,30	2468,0
42 (Mo)	(Kr) $4d^55s^1$	95,9400	10,20	7,1310	1,30	2610,0
43 (Tc)	(Kr) $4d^65s^1$	98,0000	11,50	7,2300	1,00	2140,0
44 (Ru)	(Kr) $4d^75s^1$	101,0700	12,20	7,3600	1,40	2500,0
45 (Rh)	(Kr) $4d^85s^1$	102,9050	12,40	7,4600	1,50	1966,0
46 (Pd)	(Kr) $4d^{10}$	106,4000	12,00	8,3300	1,20	1552,0
47 (Ag)	(Kr) $4d^{10}5s^1$	107,8700	10,50	7,5740	2,25	960,8
48 (Cd)	(Kr) $4d^{10}5s^2$	112,4000	8,65	8,9910	2,35	320,9
49 (In)	(Kr) $4d^{10}5s^25p^1$	114,8200	7,31	5,7850	5,56	156,2
50 (Sn)	(Kr) $4d^{10}5s^25p^2$	118,6900	7,30	7,3320	1,80	231,9
51 (Sb)	(Kr) $4d^{10}5s^25p^3$	121,7500	6,62	8,6400	1,75	630,5
52 (Te)	(Kr) $4d^{10}5s^25p^4$	127,6000	6,24	9,0100	2,80	449,5
53 (I)	(Kr) $4d^{10}5s^25p^5$	126,9040	4,94	10,4400	3,15	113,7
54 (Xe)	(Kr) $4d^{10}5s^25p^6$	131,3000	3,06	12,1270	-	- 111,9
55 (Cs)	(Xe) $6s^1$	132,9050	1,90	3,893	0,23	28,7
56 (Ba)	(Xe) $6s^2$	137,3400	3,50	5,210	1,37	714,0
57 (La)	(Xe) $5d^16s^2$	138,9100	6,17	5,610	0,60	920,0
58 (Ce)	(Xe) $4f^15s^25p^65d^16s^2$	140,1200	6,67	6,910		795,0
59 (Pr)	(Xe) $4f^25s^25p^65d^16s^2$	140,9070	6,77	5,760	-	935,0
60 (Nd)	(Xe) $4f^35s^25p^65d^16s^2$	144,2400	7,00	6,310	-	1024,0
61 (Pm)	(Xe) $4f^45s^25p^65d^16s^2$	147,0000	-	5,770	-	1027,0
62 (Sm)	(Xe) $4f^55s^25p^65d^16s^2$	150,3500	7,54	5,600	-	1072,0
63 (Eu)	(Xe) $4f^65s^25p^65d^16s^2$	151,9600	5,26	5,670	-	826,0
64 (Gd)	(Xe) $4f^75s^25p^65d^16s^2$	157,2500	7,89	6,160	-	1312,0
65 (Tb)	(Xe) $4f^85s^25p^65d^16s^2$	158,9240	8,27	6,740	-	1356,0
66 (Dy)	(Xe) $4f^05s^25p^65d^16s^2$	162,5000	8,54	6,920	-	1407,0
67 (Ho)	(Xe) $4f^{10}5s^25p^65d^16s^2$	164,9300	8,80	-	-	1461,0
68 (Er)	(Xe) $4f^{11}5s^25p^65d^16s^2$	167,2600	9,05	6,080	-	1497,0
69 (Tm)	(Xe) $4f^{12}5s^25p^65d^16s^2$	168,9340	9,33	6,140	-	1545,0
70 (Yb)	(Xe) $4f^{13}5s^25p^65d^16s^2$	173,0400	6,98	6,260	-	824,0
71 (Lu)	(Xe) $4f^{14}5s^25p^65d^16s^2$	174,9700	9,84	6,150		1652,0

72 (Hf)	$(Xe)4f^{14}5d^{2}6s^{2}$	178,4900	13,10	5,500	-	2222,0
73 (Ta)	$(Xe)4f^{14}5d^{3}6s^{2}$	180,9480	16,60	7,880	0,20	2996,0
74 (W)	$(Xe)4f^{14}5d^{4}6s^{2}$	183,8500	19,30	7,980	1,20	3410,0
75 (Re)	$(Xe)4f^{14}5d^{5}6s^{2}$	186,2000	21,00	7,870	0,40	3180,0
76 (Os)	$(Xe)4f^{14}5d^{6}6s^{2}$	190,2000	22,60	8,700	1,40	3000,0
77 (Ir)	$(Xe)4f^{14}5d^{7}6s^{2}$	192,2000	22,50	9,200	2,00	2454,0
78 (Pt)	$(Xe)4f^{14}5d^{8}6s^{2}$	195,0900	21,40	8,960	2,60	1769,0
79 (Au)	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{1}$	196,9670	19,30	9,223	2,45	1063,0
80 (Hg)	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{2}$	200,5900	13,60	10,434	1,56	- 38,4
81 (Tl)	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{1}$	204,3700	11,85	6,106	2,10	303,0
82 (Pb)	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{2}$	207,1900	11,40	7,415	1,60	327,4
83 (Bi)	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{3}$	208,9800	9,80	7,787	0,70	271,3
84 (Po)	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{4}$	210,0000	9,20	8,200	4,90	254,0
85 (At)	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{5}$	210,0000	-	9,200	-	302,0
86 (Rn)	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{6}$	222,0000	-	10,745	-	-71,0
87 (Fr)	$(Rn)\ 6d^{1}$	223,0000	-	3,980	-	27,0
88 (Ra)	$(Rn)\ 6d^{0}7s^{1}$	226,0000	5,00	5,277	-	700,0
89 (Ac)	$(Rn)\ 6d^{0}7s^{2}$	227,0000	-	6,890	-	1050,0
90 (Th)	$(Rn)\ 5f^{1}6d^{1}7s^{2}$	232,0380	11,70	6,950	-	1750,0
91 (Pa)	$(Rn)\ 5f^{2}6d^{1}7s^{2}$	231,0000	6,77	-	-	935,0
92 (U)	$(Rn)\ 5f^{3}6d^{1}7s^{2}$	238,0300	19,07	6,200	-	1132,0
93 (Np)	$(Rn)\ 5f^{4}6d^{1}7s^{2}$	237,0000	19,50	-	-	637,0
94 (Pu)	$(Rn)\ 5f^{5}6d^{1}7s^{2}$	242,0000	-	-	-	640,0
95 (Am)	$(Rn)\ 5f^{6}6d^{1}7s^{2}$	243,0000	11,70	-	-	-
96 (Cm)	$(Rn)\ 5f^{7}6d^{1}7s^{2}$	247,0000	-	-	-	-

Anexa II - Principalii parametri fizici pentru câteva materiale semiconductoare

Parametrii / Semiconductorul	Structura benzilor energetice	M	m_n^*	m_p^*	E_g eV, 300 K	$E_g(T)$, eV	μ_n, $\frac{cm^2}{V \cdot s}$ (300 K)	μ_p, $\frac{cm^2}{V \cdot s}$ (300 K)	Θ_D, K	ε
Ge	Indirectă L [111]	4	$m_l^* = 1.58\ m_o$ $m_t^* = 0.08\ m_o$	$m_{pu}^* = 0.04\ m_o$ $m_{pg}^* = 0.34\ m_o$	0.66	$0.785 - 4.2 \cdot 10^{-4} \cdot T$	3900	1900	406	16,3
Si	Indirectă Δ [100] $k = k_{max}$	6	$m_l^* = 0,916\ m_o$ $m_t^* = 0,225\ m_o$	$m_{pu}^* = 0.16\ m_o$ $m_{pg}^* = 0,49\ m_o$	1.08	$1.21 - 2,8 \cdot 10^{-4} \cdot T$	1350	480	645	11,7
GaAs	Directă Γ [000]	1	$m_n^* = 0,066$	$m_{pu}^* = 0,087$ $m_{pg}^* = 0,475$	1.435	$1.52 - \frac{5,8 \cdot 10^{-4} \cdot T^2}{T + 300}$	8000	400	344	13,1
InSb	Directă Γ [000]	1	$m_n^* = 0,013\ m_o$ (78 k)	$m_p^* = 0.42\ m_o$	0.18	$0.26 - 2.2 \cdot 10^{-4} \cdot T$	78000	750	-	17,9
CdS	Directă Γ [000]	1	$m_n^*(\parallel c) = 0.205\ m_o$ $m_n^*(\perp c) = 0.205\ m_o$	$m_p^*(\parallel c) = 5\ m_o$ $m_p^*(\perp c) = 7\ m_o$	2.41	$2.58 - 4.9 \cdot 10^{-4} \cdot T$	350	15	3,19	9,3
CdTe	Directă Γ [000]	1	$m_n^* = 0,096\ m_o$	$m_p^* = 0.35\ m_o$	1.44	$1.6 - 4.1 \cdot 10^{-4} \cdot T$	1050	80	200	10,6
PbS	Directă L [111]	4	$m_n^*(\parallel c) = 0,171 m_o$ $m_n^*(\perp c) = 0.181\ m_o$	$m_p^*(\parallel c) = 0,1\ lm_o$ $m_p^*(\perp c) = 0.075 m_o$	0.37	$0.286 - 4 \cdot 10^{-4} \cdot T$	-	614	620	17,2

Notaţii utilizate în tabel: M - numărul minimelor echivalente din prima zonă Brillouin; m_n^*, m_p^* - masele efective ale electronilor şi respectiv, golurilor; Eg - lărgimea benzii energetice interzise; μ_n, μ_p - mobilităţile electronilor şi respectiv, golurilor; Θ_D - temperatura Debye; ε - constanta dielectrică relativă.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Born, N. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford, 1954.
2. I. S. Blakemore, Semiconductor Statistics, New York, 1962.
3. C. Constantinescu, A. Glodeanu, Stări locale în semiconductori, Editura Academiei, Bucureşti, 1967.
4. F. J. Blatt, Physics of Electronic Conduction in Solids, McGraw-Hill Book Company, 1968.
5. I. Pop, V. Niculescu, Structura corpului solid, Editura Academiei, Bucureşti, 1971.
6. G. C. Fletcher, The Electron Band Theory of Cristals, North Holland, Amsterdam, 1971.
7. A. I. Anselm, Introduction to Semiconductor Theory, Mir Publishers, Moscow, 1971.
8. J. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall, 1971.
9. Ch. Kittel, Introducere în fizica corpului solid, Editura Tehnică, Bucureşti, 1972.
10. D. Bally, L. Beneş, R. Mănăilă, Difracţia razelor X şi a neutronilor, Editura Tehnică, Bucureşti, 1972.
11. A. Huang, Theoretical Solid State Physics, Vol. I şi II, Pergamon Press, Oxford, 1972.
12. J. M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press, 1972.
13. K. Seeger, Semiconductor Physics, Springer-Verlag, Vien -New York, 1973.
14. Gh. I. Rusu, Semiconductori organici, Editura tehnică, Bucureşti, 1973.
15. M. Protopopescu, Teoria electronică a metalelor, Editura Academiei, Bucureşti, 1973.
16. J. Callaway, Quantum Theory of the Solid State, Academic Press, New York, 1974.
17. I. I. Nicolaescu, Metode experimentale de studiu a corpului solid, Universitatea din Iaşi, 1974.
18. R. H. Bube, Electronic Properties of Crystaline solids, Academic Press, New York, London, 1974.
19. N. W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Phisics, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
20. P. S. Kireev, Fizica semiconductorilor, Editura Stiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1977.

21. I. Bunget, M. Popescu, Fizica dielectricilor solizi, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1978.

22. I. Bursuc, Suprafeţe Fermi-suprafeţe izoenergetice în metale, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1979,

23. I. Dima, I. Munteanu, Materiale şi dispozitive semiconductoare, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.

nciclopedică, Bucureşti, 1981.

24. S. V. Vonsovschi, Magnetismul, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti,1981.

25. I. I. Sirotin, M.P. Şaskolskaia, Fizica cristalelor, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1981.

26. V. Dolocan, Fizica dispozitivelor cu corp solid, Editura Academiei, Bucureşti,1981.

27. Gh. Ciobanu, Curs de termodinamică şi fizică statistică, Universitatea Bucureşti, 1982.

28. Al. Nicula, F. Puşkaş, Dielectrici şi feroelectrici, Editura Scrisul Românesc, Craiova, 1982.

29. Gh. Ciobanu, C. Constantinescu, Fizica stării solide, Editura Tehnică, Bucureşti, 1982.

30. I. Pop, M. Crişan, Fizica corpului solid şi a semiconductorilor, Editura Didactică şi Pedagogică,1983.

31. A. S. Davîdov, Teoria corpului solid, Editura Stiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.

32. V. Dolocan, Fizica electronică a stării solide, Editura Academiei, Bucureşti, 1984.

33. V. M. Cătuneanu, P.I. Svasta (coordonatori), Tehnologie electronică, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti,1984.

34. I. Munteanu, A. Dafinei, B. Logofătu, Materiale şi componente electronice cu semiconductori, Editura Universităţii Bucureşti,1985.

35. S. Nan, I. Munteanu, Gh. Băluţă, Dispozitive fotonice cu semiconductori, Editura Tehnică, 1986.

36. I. Licea, Fizica metalelor, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1986.

37. A. Meşter, Introducere în fizica iradierii substanţei, Vol. I şi II, Editura Universităţii Bucureşti, 1986.

38. I. Pop, V. Crişan, Calcului benzilor de energie în corpul solid, Editura Stiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1987.

39. A. Madan, M.P. Shaw, The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors, Academic Press, Inc.,1988.

40. Gh. Zet, D. Ursu, Fizica stării solide, Editura Tehnică, Bucureşti, 1989.

41. I. Licea, Fizica stării solide, Universitatea Bucureşti, 1990.

42. H, V. Alexandru, Ştiiţa şi tehnologia materialelor, Universitatea Bucureşti,1990.

43. I. I. Nicolaescu, V.G. Canţer, Fizica corpului solid, Tipografia SPT, Chişinău, 1991.
44. I. D. Bursuc, N. D. Sulițanu, Solidul, Editura Stiințifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1991.
45. I. Munteanu, L. Ion, N. Tomozeiu, Fizica semiconductorilor în probleme şi exerciţii, Editura Universităţii Bucureşti, 1994.
46. N. N. Gherbanovschi, O. S. Stoican, Electronica fizică şi aplicaţii, Editura Academiei Române, 1994.

43. I. I. Nicolaescu, V.G. Canţer. Fizica corpului solid. Tipografia SPT, Chişinău, 1991.

44. I. D. Bursuc, N. D. Suliţanu. Solidul. Editura Stiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti. 1991.

45. I. Munteanu, L. Ion, N. Tomozeiu. Fizica semiconductorilor în probleme şi exerciţii. Editura Universităţii Bucureşti. 1994.

46. N. N. Gherbanovschi, O. S. Stoican. Electronica fizică şi aplicaţii. Editura Academiei Române, 1994.

Lucrări recent apărute:

Dan CIOBANU	– Introducere în studiul dreptului
* * *	– Drept penal
Felicia ŞTEF	– Limba greacă
Ioan BONCOTĂ	– Economie contemporană Economia de piaţă – Geneză şi mecanism
Florin DRUŢĂ	– Cultură şi psihanaliză
Titu GEORGESCU	– România în istoria Europei secolului XX
C. N. PLĂVIŢU	– Fizica fenomenelor termice Partea I-a şi partea a II-a
Cornel POPA	– Logica predicatelor
Petre TĂNĂSIE	– Econologie internaţională Teoria şi practica relaţiilor economice internaţionale
Doru ŞTEFĂNESCU	– Teoria măsurii şi integralei
Marin VOICULESCU	– Istoria doctrinelor politice
Aculin CAZACU	– Sociologia educaţiei
Dan BANCIU	– Control social şi sancţiuni sociale
Aneta MUJA	– Analiză matematică
Dumitru LEPĂDATU	– Politologie. Partea a II-a
Dan CIOBANU – Victor DUCULESCU	– Drept constituţional român
Ion PETRESCU – Ernö DOMOKOS	– Management general
Nicolae ECOBESCU – Victor DUCULESCU	– Drept internaţional public
Emil VERZA	– Psihologia vârstelor
Gheorghe BULGĂR	– Limba latină
Gheorghe PETRESCU	– Algebră liniară şi geometrie
Ion MORARU	– Psihologia muncii. Partea a II-a
Sorin M. RĂDULESCU	– Sociologia vârstelor
Dim. PĂCURARIU	– Despre timp şi spaţiu în literatură
Dan BANCIU	– Sociologie juridică

ISBN 973-9189-03-2

Lucrare apărută cu concursul
LAMER PUBLISHING HOUSE